

SÉRIE A, N° 3046

N° D'ORDRE : 3918

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Lucien PROD'HOMME

1^{re} THÈSE. — « Certains aspects de l'évolution thermique et de la stabilisation des propriétés du verre ».

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 17 juin 1957 devant la Commission d'examen.

MM. J. WYART

A. ARNULF

J.-P. MATHIEU

Président.

Examineurs.

Éditions de la *Revue d'Optique théorique et instrumentale*

3 et 5, boulevard Pasteur — 165, rue de Sèvres

PARIS (15^e)

1957

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

Nom du Candidat : **PROD'HOMME.**

Prénom : **Lucien.**

Date de la soutenance : 17 juin 1957

Numéro d'ordre : Série A 3046, N° 3918

1

PROD'HOMME (Lucien). —

Certains aspects de l'évolution thermique et de la stabilisation des propriétés du verre. — *Paris*, Editions de la Revue d'Optique, 1957, 66 p., 31 fig.

Th. Sc. Phys. Paris, 1957, Série A 3046, N° 3918.

2

PROD'HOMME (Lucien). —

Certains aspects de l'évolution thermique et de la stabilisation des propriétés du verre. — *Paris*, Editions de la Revue d'Optique, 1957, 66 p., 31 fig.

Th. Sc. Phys. Paris, 1957, Série A 3046, N° 3918.

3

PROD'HOMME (Lucien). —

Certains aspects de l'évolution thermique et de la stabilisation des propriétés du verre. — *Paris*, Editions de la Revue d'Optique, 1957, 66 p., 31 fig.

Th. Sc. Phys. Paris, 1957, Série A 3046, N° 3918.

4

PROD'HOMME (Lucien). —

Certains aspects de l'évolution thermique et de la stabilisation des propriétés du verre. — *Paris*, Editions de la Revue d'Optique, 1957, 66 p., 31 fig.

Th. Sc. Phys. Paris, 1957, Série A 3046, N° 3918.

SÉRIE A, N° 3046

N° D'ORDRE : 3918

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Lucien PROD'HOMME

1^{re} THÈSE. — « Certains aspects de l'évolution thermique et de la stabilisation des propriétés du verre ».

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 17 juin 1957 devant la Commission d'examen.

MM. J. WYART

A. ARNULF

J.-P. MATHIEU

Président.

Examineurs.

Éditions de la *Revue d'Optique théorique et instrumentale*

3 et 5, boulevard Pasteur — 165, rue de Sévres

PARIS (15^e)

1957



FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen. J. PÉRÈS

PROFESSEURS

G. JULIA.	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	JANET.	T	Mécanique analytique et mécanique céleste.
E. DARMOIS. . . .	T	Enseignement de Physique.	PETIT.	T	Biologie maritime.
R. LÉVY.	T	Physiologie comparée.	QUENEY.	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.
FOCH.	T	Mécanique physique et expérimentale.	GALLIEN.	T	Embryologie.
PAUTHENIER. . . .	T	Electrotechnique générale.	EICHHORN.	T	Biologie végétale (P.C.B.).
DE BROGLIE.	T	Théories physiques.	DE CUGNAC.	T	Biologie végétale.
JOB.	T	Chimie générale.	M ^{lle} CAUCHOIS. . . .	T	Chimie physique.
PRENANT.	T	Anatomie et Histologie comparées.	THELLIER.	T	Chimie physique.
GARNIER.	T	Géométrie supérieure.	AUDUBERT.	T	Electrochimie.
PÉRÈS.	T	Mécanique des fluides.	L'HERITIER.	T	Génétique.
LAUGIER.	T	Physiologie générale.	GRIVET.	T	Radioélectricité.
M. CURIE.	T	Physique (P. C. B.)	PONCIN.	T	Mécanique des fluides.
BARRABE.	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.	THIRY.	T	Mécanique appliquée.
G. DARMOIS. . . .	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.	DUREIL.	T	Arithmétique et théorie des nombres.
BOURCART.	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	QUELET.	T	Chimie organique.
M ^{me} JOLIOT-CURIE. .	T	Physique nucléaire et Radioactivité.	CAGNIARD.	T	Géophysique appliquée.
PLANTEFOL.	T	Botanique.	CHAMPETIER.	T	Chimie macromoléculaire.
CABANNES.	T	Recherches physiques.	CUVILLIER.	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.
GRASSE.	T	Evolution des êtres organisés.	JUNG.	T	Pétrographie.
PRÉVOST.	T	Chimie organique.	TRILLAT.	T	Chimie Physique.
BOULIGAND.	T	Application de l'Analyse à la Géométrie.	WIEMANN.	T	Chimie (M. P. C.).
CHAUDRON.	T	Chimie appliquée.	JACQUINOT.	T	Spectroscopie et Physique céleste.
WYART.	T	Minéralogie.	VASSY.		Physique de l'atmosphère.
TEISSIER.	T	Zoologie.	DESTOUCHES.		Théories physiques.
MANGENOT.	T	Biologie végétale.	PRUVOST.	T	Géologie.
P. AUGER.	T	Physique quantique et relativité.	AMIEL.	T	Chimie (P. C. B.).
MONNIER.	T	Physiologie des fonctions.	HOCART.	T	Minéralogie.
PIVETEAU.	T	Géologie.	J.-P. MATHIEU. . . .	T	Physique (P. C. B.).
ROCARD.	T	Physique (E. N. S.).	COUTEAUX.	T	Biologie animale (P. C. B.).
H. CARTAN.	T	Mathématiques (E. N. S.).	MAY.	T	Biologie animale (P. C. B.).
LAFFITTE.	T	Chimie générale.	CHOQUET.	T	Calcul différent. et intégral.
FAVARD.	T	Mécanique générale.	FELDMANN.	T	Biologie (P. C. B.).
COULOMB.	T	Physique du globe.	GUINIER.	T	Physique (P. C. B.).
M ^{me} COUSIN.	T	Biologie animale (P. C. B.).	JOST.	T	Biologie (P. C. B.).
CHÉTIEN.	T	Chimie minérale.	FORTET.	T	Calcul des probabilités.
P. DRACH.	T	Zoologie.	SCHWARTZ.	T	Méthodes mathématiques de la Physique.
KASTLER.	T	Physique.	CHOUARD.	T	Physiologie végétale.
ÉPHRUSSI.	T	Génétique.	MALAVARD.	T	Aviation.
WURMSER.	T	Biologie physico-chimique.	BRELOT.	T	Calcul différentiel.
RIVIÈRE.	T	Géologie (S. P. C. N.).	NORMANT.	T	Chimie (P. C. B.).
GAUTHIERET. . . .	T	Biologie végétale (P. C. B.).	BÉNARD.	T	Chimie (P. C. B.).
LUCAS.	T	Physique.	BUVAT.	T	Botanique (E. N. S.).
A. THOMAS.	T	Biologie cellulaire.	DUGUÉ.	T	Statistiques mathématiques.
ARNULF.	T	Optique appliquée.	GÉLOSO.	T	Chimie (S. P. C. N.).
M. MORAND.	T	Physique.	SOULAIRAC.	T	Psychophysiologie.
SOLÉILLET.	T	Physique.	ULRICH.	T	Physiologie végétale.
FORTIER.	T	Mécanique expérimentale des fluides.	MARÉCHAL.	T	Optique théor. et appliquée.
DANJON.	T	Astronomie.	CHADEFAUD.	T	Théories chimiques.
FROMAGEOT. . . .	T	Chimie biologique.	DESTRIAU.	T	Botanique.
LAPORTE.	T	Physique générale et Radioactivité.	M ^{lle} LE BRETON. . . .	T	Physique (M.P.C.).
			SALEM.	T	Physiologie générale.
			ESCLANGON.	T	Mathématiques générales.
			LELONG.	T	Physique (P. C. B.).
					Mathématiques générales.

Secrétaire Général. C. MONIER.

A MES PARENTS

A MA FEMME

A MES MAITRES

Mr PIERRE FLEURY

Directeur général de l'Institut d'Optique

Mr ALBERT ARNULF

Professeur à la Faculté des Sciences de Paris

Mme ANIUTA WINTER-KLEIN

Maitre de Recherches au C.N.R.S.

*Hommage de ma profonde gratitude
pour leurs précieux conseils et le constant
intérêt qu'ils ont porté à ce travail.*



Digitized by the Internet Archive
in 2026

CERTAINS ASPECTS DE L'ÉVOLUTION THERMIQUE ET DE LA STABILISATION DES PROPRIÉTÉS DU VERRE

par Lucien PROD'HOMME

SOMMAIRE. — I. Après avoir étudié l'influence de la température sur la variation de l'indice de réfraction de nombreux verres choisis parmi une gamme étendue de compositions chimiques — y compris certains verres simples — on constate que l'allure très complexe de ces variations correspond pourtant à une évolution simple du volume spécifique et de la réfractivité spécifique calculée selon Lorentz & Lorenz. On a montré d'ailleurs que la réfractivité spécifique évolue pour tous les verres d'une manière à peu près semblable qui paraît surtout dépendre de la viscosité de chacun d'eux. En effet, les coefficients thermiques de la réfractivité correspondent aux différentes énergies d'activation de l'écoulement visqueux et la variation thermique de l'indice de réfraction $dn/d\theta$ apparaît comme la différence entre deux évolutions parallèles : celle de la dilatation et celle de la réfraction spécifique, toutes deux étant suscitées par une énergie d'activation commune.

Ce rôle fondamental de la viscosité dans l'évolution de la réfractivité se retrouve dans l'étude de la variation de l'absorption et de la dispersion en fonction de la température.

II. Les aspects décrits dans la première partie supposent qu'on a affaire à des verres bien stabilisés. L'influence de traitements thermiques différents (trempe ou vitesse de chauffe rapide) sur le comportement des caractéristiques physiques d'un verre borosilicaté a été traitée dans cette deuxième partie depuis la température ambiante jusqu'aux températures de transformation. L'expérience révèle que les effets de la trempe sur le coefficient thermique de l'indice $dn/d\theta$ alors que cette influence est beaucoup moins marquée sur le coefficient thermique de la réfractivité.

D'une manière générale, le verre trempé conserve une partie des propriétés qu'il possédait à haute température ; la réfractivité, l'absorption, la dispersion et, sans doute aussi, la fluidité gardent une valeur supérieure à celle que présente le même verre à l'état recuit.

Enfin on a montré que la viscosité contrôlait aussi le processus de stabilisation du verre. En partant de l'étude à température constante de l'évolution de l'indice de réfraction vers sa valeur d'équilibre, on a indiqué comment le temps de stabilisation observé pouvait se relier à la viscosité apparente du verre et comment il était possible d'en déduire la variation de cette viscosité à température constante.

SUMMARY. — I. After studying the influence of temperature on the variation of the refractive index of numerous glasses chosen from an extended range of chemical compositions — which included certain simple glasses — it is found that the very complex behaviour of these variations corresponds to simple changes in specific volume and specific refractivity calculated according to Lorentz & Lorenz. It is shown, moreover, that the specific refractivity changes for all the glasses in a more or less similar way, which seems to depend primarily on the viscosity of each of them. In fact, the thermal coefficients of the refractivity correspond to the different energies of activation of the viscous flow and the thermal variation of the refractive index $dn/d\theta$ appears as the difference between two parallel variations : that of the expansion and that of the specific refractivity, both these variations being produced by a common energy of activation.

This fundamental role of the viscosity in refractivity variations is repeated in the study of the variation of the absorption and the dispersion as functions of the temperature.

II. The properties described in the first part assume that one is concerned with well stabilized glasses. The influence of various heat treatments (fast rate of cooling or heating) on the behaviour of the physical properties of a borosilicate glass has been discussed in the second part from room temperature up to the transformation range. Trial shows that the

effects of heat treatment on the expansion coefficient are very important and that they involve corresponding effects on the thermal coefficient of the index $dn/d\theta$, while this influence is much less marked on the thermal coefficient of the refractivity.

In a general way, chilled glass keeps part of the properties which it has at high temperatures ; the refractivity, absorption, dispersion, and doubtless too the fluidity keep a higher value than that for the same glass in the annealed state.

Finally, it has been shown that the viscosity controls also the process of stabilization of the glass. Starting from the study at constant temperature of changes in the index of refraction towards its equilibrium value, it has been shown how the stabilization time observed can be related to the apparent viscosity of the glass, and how it was possible thence to deduce the variation of this viscosity at constant temperature.

INTRODUCTION

L'influence de la température sur les propriétés physiques des corps présente un intérêt considérable pour la connaissance de leur structure. Par élévation de la température, on peut en effet faire évoluer l'état physique d'un corps d'une manière simple, régulière et souvent très importante. Le travail que nous présentons, et qui concerne les verres, se compose de deux parties.

Dans la première partie, nous avons considéré l'influence générale de la température sur les propriétés physiques d'un certain nombre de verres choisis parmi une gamme étendue de compositions, y compris certains verres binaires.

Après avoir étudié tout particulièrement l'évolution thermique de l'indice de réfraction et de la densité, nous en avons déduit celle de la réfractivité spécifique calculée selon la relation de Lorentz & Lorenz. On verra que l'allure assez complexe des variations de l'indice correspond toujours à des évolutions simples du volume spécifique et de la réfractivité spécifique.

Nous avons tenté principalement de relier ces variations en fonction de la température à celle de la viscosité dont le rôle fondamental se retrouve aussi dans l'évolution thermique d'autres propriétés physiques telles que l'absorption, la dispersion et la diffusion moléculaire.

Ces différents aspects de l'évolution thermique supposaient que les verres étaient bien stabilisés. Nous examinerons, dans la deuxième partie, l'influence de divers traitements thermiques sur le comportement des caractéristiques physiques d'un verre de borosilicate étudié depuis la température ambiante jusqu'au domaine de transformation et nous comparerons ces différents effets sur le coefficient de température de l'indice, sur le coefficient de dilatation et sur le coefficient thermique de la réfraction spécifique.

D'une manière générale, on sait que le verre trempé conserve une partie des propriétés qu'il possédait à chaud ; il sera donc intéressant de vérifier dans quelle mesure l'absorption, la dispersion et même les diffusions Rayleigh et Raman des verres non stabilisés sont différentes de celles des verres stabilisés.

Enfin, on montrera que la viscosité contrôle aussi le processus de stabilisation du verre. Connaissant la variation à température constante de l'indice de réfraction vers sa valeur d'équilibre, on indique comment le temps de stabilisation observé dépend de la viscosité apparente du verre et comment il est possible d'en déduire la variation à température constante de la viscosité elle-même.

PREMIÈRE PARTIE

ÉVOLUTION THERMIQUE DES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES VERRES

I. Evolution thermique de l'indice de réfraction

1. **Généralités.** — C'est un fait connu que toutes les propriétés physiques évoluent avec la température et l'indice de réfraction des verres est une grandeur qui peut, dans certains cas, être mesurée avec une précision exceptionnelle, de l'ordre de la septième décimale. Cette précision permet, par exemple, de déceler facilement la modification moléculaire introduite par le phénomène de la trempe du verre et elle nous incite à entreprendre une étude systématique qui pourrait améliorer notre connaissance de la structure du verre.

2. **Historique.** — Les mesures relatives à l'action de la température sur l'indice de réfraction, directement évalué à toute température, permettent de définir un coefficient de température de l'indice $dn/d\theta$ qui caractérise la variation dn de l'indice de réfraction dans un intervalle donné de température $d\theta$.

Les premières mesures de ce coefficient ont été entreprises par Pulfrich [1] en 1892 sur une douzaine de verres observés entre 0 et 100°. Plus tard, Reed [2] en 1896 compléta ces résultats en chauffant les verres jusqu'aux températures de leur transformation. Gifford [3] en 1922 et Tilton [4] en 1935 ont publié des tables de ces coefficients en vue de mesures précises effectuées au réfractomètre. Ces mesures de la variation thermique de l'indice ont été reprises ensuite par Peters [5] qui adopta une vitesse de chauffe très régulière de 2°/mn ; il observa un accroissement très uniforme de l'indice jusqu'au domaine de ramollissement du verre où il apparaît une chute rapide de l'indice, en relation avec la diminution de densité.

Dans l'ensemble, ce coefficient $dn/d\theta$ a été trouvé faible ; sa valeur se trouve comprise entre -3 et $+14.10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, selon la nature des verres observés. Jusqu'alors cette étude a concerné des verres industriels complexes, sans chercher à mettre en évidence l'influence de tel ou tel oxyde ; elle n'a fait que décrire des phénomènes relatifs à des verres courants, dont le domaine de transformation ⁽¹⁾ se situe aux environs de 500°. De plus, les échantillons choisis ont probablement été observés

(1) Le domaine de transformation est arbitrairement défini par les deux paliers de la courbe qui représente l'indice du verre en fonction de la température à partir de laquelle il a été trempé.

sans tenir compte de leur passé thermique, ce qui expliquerait certaines erreurs qui ne sont pas toujours négligeables dans les calculs des opticiens. De plus, les résultats dépendent en grande partie de la vitesse de chauffe, puisqu'ils font intervenir aussi bien l'équilibre thermique que l'équilibre structural de la matière.

L'étude systématique que nous présentons ici, porte sur des verres de compositions très diverses et, dans la mesure du possible, sur des verres simples, pour essayer de déceler l'action séparée des différents oxydes sur l'évolution thermique d'un verre complexe.

3. **Méthode expérimentale.** — Pour suivre la variation de l'indice à chaud, il faut disposer le système réfringent à l'intérieur d'un four ; trois dispositifs ont pu être utilisés, selon la qualité et la nature des échantillons :

a) Lorsque l'on a affaire à un verre d'optique courant, on obtient une bonne précision en utilisant la méthode du prisme unique par lequel on divise un faisceau parallèle en deux parties, dont chacune se disperse en fournissant deux spectres plus ou moins distants l'un de l'autre. La variation de la distance qui sépare deux raies symétriques correspond, par une loi assez simple, à la variation d'indice de l'échantillon pour la longueur d'onde envisagée [6]. Mais cette méthode, qui utilise la réfraction et la réflexion de la lumière sur deux faces, exige une excellente qualité optique des échantillons, c'est-à-dire une bonne homogénéité du verre et un bon polissage des surfaces, faute de quoi les spectres sont brouillés et il devient impossible de pointer sur une raie. Mais, dans la mesure où les raies sont convenable-

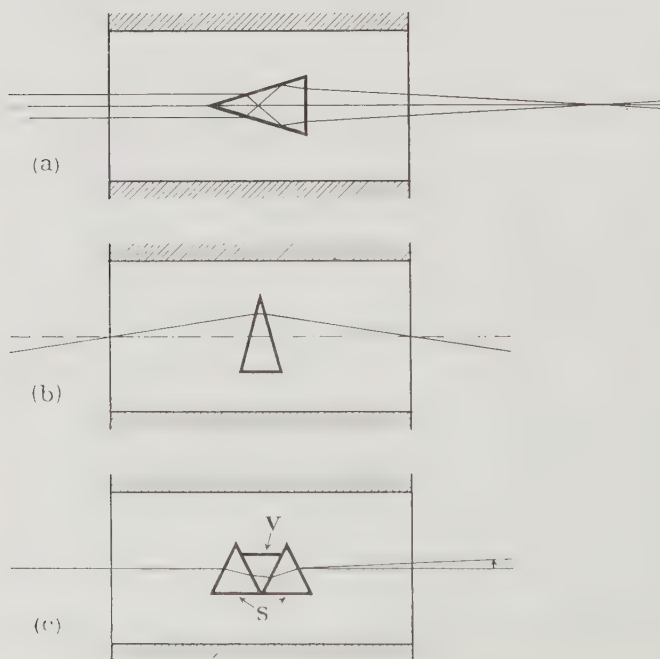


FIG. 1. — Schéma indiquant les trois méthodes de mesure de l'indice de réfraction d'un échantillon de verre à l'intérieur d'un four électrique : a) méthode du prisme unique ; b) méthode de la déviation minimum ; c) système des trois prismes à vision directe. V verre, S silice.

ment nettes, on peut ainsi déceler une variation sur l'indice de l'ordre de la cinquième décimale (fig. 1a).

b) Lorsque l'on veut étudier des verres expérimentaux dont l'homogénéité chimique laisse à désirer, la méthode précédente cesse d'être applicable, même si l'on peut conserver un bon poli des surfaces. Dans ces conditions, nous avons préféré prendre des prismes ayant un petit angle de 10 à 30° en les utilisant au minimum de déviation, pourvu que le four électrique tubulaire laisse passer les rayons incident et émergent. La lumière, sous forme d'un faisceau étroit, traverse alors une petite quantité de matière au voisinage de l'arête réfringente et l'image de la fente du collimateur ne s'en trouve pas trop altérée (fig. 1b).

c) Enfin, si l'on désire mesurer l'indice au delà du domaine de transformation, alors que le verre commence à se ramollir, on emploie un système analogue à celui du prisme d'Amici : on s'arrange pour avoir une déviation pratiquement nulle lorsque l'indice de l'échantillon est mesuré à la température ambiante. Pour cela, on prépare un échantillon ayant la forme d'un prisme à 60° et on calcule l'angle des prismes de silice qui entourent l'échantillon, de façon qu'un rayon lumineux parallèle à la base traverse le système des trois prismes sans subir de déviation (fig. 1c).

Les échantillons disposés à l'intérieur du four sont chauffés de la façon la plus uniforme possible. Cette vitesse de chauffe a été la même dans toutes les expériences. Elle a été choisie de 4°/mn pour des échantillons dont le volume ne dépasse pas 2 cm³. Nous partons toujours de verres bien recuits.

En général, nous avons étudié principalement le domaine de températures qui s'étend de 20 à 600°. Dans les régions où le phénomène est réversible, c'est-à-dire pour des températures bien inférieures à celles du domaine de transformation, nous avons recommencé plusieurs fois l'expérience et les résultats que nous publions représentent des moyennes observées sur 4 ou 5 chauffes différentes, en vérifiant que l'indice au départ est effectivement le même. Outre les valeurs absolues n_e des indices de réfraction pour la raie e du mercure (5 461 Å), nous indiquons les différences Δn par rapport à l'indice mesuré à 20°.

Nos essais ont porté sur des verres optiques dont nous donnons la composition approximative et sur des verres expérimentaux fondus au laboratoire de manière à opérer sur des verres simples de composition mieux connue. Ce sont ces derniers qui présentent les gros défauts d'homogénéité dont nous avons parlé.

4. Résultats des recherches. — A) VERRES OPTIQUES. — Parmi les verres optiques courants, nous avons choisi une gamme de compositions variées allant des crowns borosilicates aux flints extra-denses.

L'ensemble des résultats concernant les crowns est groupé sur le tableau I. Pour six verres différents, nous indiquons Δn en unités de la cinquième décimale de l'indice et $dn/d\theta$ en unités de la sixième décimale par °C. Les compositions pondérales approximatives de ces verres sont les suivantes :

a) *Borosilicate B 1864.*

SiO ₂	B ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	BaO
63	11	13	10	2

Son domaine de transformation s'étend de 540 à 650° et $dn/d\theta$ croît de 2,7 à $5,6 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$.

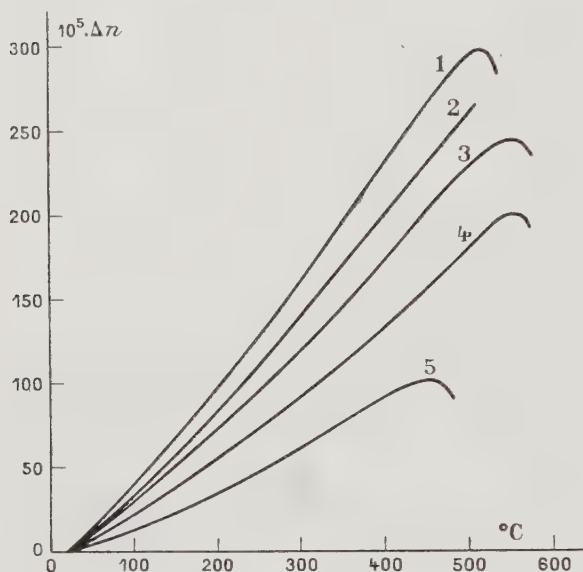


FIG. 2. — Variation de $\Delta n = f(\theta)$, verres crowns :
1, zinc crown ; 2, baryum crown ; 3, borosilicate I ;
4, borosilicate II ; 5, crown sodocalcique.

Pour ce verre, la transformation se produit entre 500 et 640°. On observe un coefficient de l'indice qui varie entre 5,5 et $7,1 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$.

e) *Baryum crown léger* B 3760.

SiO_2	B_2O_3	Na_2O	BaO	PbO	K_2O
54	13	15	6	3	6

Son domaine de transformation s'étend de 460 à 600° ; le coefficient de l'indice est de 4,7 à $7,4 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$.

f) *Baryum crown dense* B 9060.

SiO_2	B_2O_3	BaO	Al_2O_3
38	14	43	4

Ici, le domaine de transformation va de 580 à 720° et le coefficient thermique de l'indice varie de 4,4 à $7 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$.

Les courbes $\Delta n = f(\theta)$ correspondant aux crowns sont tracées sur la figure 2.

Les résultats relatifs aux flints sont indiqués sur le tableau II ; ils se rapportent aux verres suivants :

a) *Flint léger* B 6843 ayant la composition

SiO_2	Na_2O	PbO
58	10	32

b) *Borosilicate B* 1463.

SiO_2	B_2O_3	K_2O	CaO	Na_2O
69	9	6	3	10

Son domaine de transformation s'étend de 520 à 640°. Le coefficient thermique de l'indice varie de 4,1 à $5,3 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$.

c) *Crown ordinaire*
B 0061.

SiO_2	Na_2O	CaO	K_2O
70	10	4	16

Le domaine de transformation de ce verre s'étend de 440 à 580°. Le coefficient thermique de l'indice est 1,9 à $3,3 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$.

d) *Zinc crown* B 3455.

SiO_2	Na_2O	ZnO	K_2O
56	10	22	12

TABLEAU I. — *Crowns*

$\theta^{\circ}\text{C}$	Borosilicate crown B 1864			Borosilicate crown B 1463			Crown ordinaire B 0061		
	n_c	$\Delta n.$ 10^5	$\frac{dn}{d\theta}$ $10^6/^{\circ}\text{C}$	n_c	$\Delta n.$ 10^5	$\frac{dn}{d\theta}$ $10^6/^{\circ}\text{C}$	n_c	$\Delta n.$ 10^5	$\frac{dn}{d\theta}$ $10^6/^{\circ}\text{C}$
20	1,519 50			1,515 80			1,502 52		
100	1,519 72	22	2,7	1,516 13	33	4,1	1,502 67	15	1,9
200	1,520 05	55	3,3	1,516 58	78	4,5	1,502 88	36	2,1
300	1,520 41	91	3,6	1,517 05	125	4,7	1,503 13	61	2,5
400	1,520 83	133	4,2	1,517 58	178	5,3	1,503 46	94	3,3
450	1,521 06	156	4,6	1,517 84	204	5,2	1,503 52	100	1,2
500	1,521 32	182	5,6	1,518 10	230	5,2	1,503 24	72	—5,6
520	1,521 42	192	5,0	1,518 20	240	5,0			
540	1,521 48	198	3,0	1,518 23	243	2,0			
560	1,521 40	190	—4,0	1,518 15	235	—4,0			
580	1,521 20	170	—10	1,517 90	210	—12			

$\theta^{\circ}\text{C}$	Zinc crown B 3455			Baryum crown léger B 3760			Baryum crown dense B 9060		
	n_c	$\Delta n.$ 10^5	$\frac{dn}{d\theta}$ $10^6/^{\circ}\text{C}$	n_c	$\Delta n.$ 10^5	$\frac{dn}{d\theta}$ $10^6/^{\circ}\text{C}$	n_c	$\Delta n.$ 10^5	$\frac{dn}{d\theta}$ $10^6/^{\circ}\text{C}$
20	1,548 06			1,541 56			1,592 61		
100	1,548 50	44	5,5	1,541 94	38	4,7	1,592 96	35	4,4
200	1,549 06	100	5,6	1,542 46	90	5,2	1,593 41	80	4,5
300	1,549 71	165	6,5	1,543 03	147	5,7	1,594 01	140	6
400	1,550 42	236	7,1	1,543 66	210	6,3	1,594 61	200	6
450	1,550 76	270	6,8	1,544 03	247	7,4	1,594 91	230	6
500	1,551 01	295	5,0	1,544 16	260	2,6	1,595 21	260	6
520	1,550 91	295	0	1,543 96	240	—10	1,595 34	273	6,5
540	1,550 46	280	—7,5	1,543 56	200	—20	1,595 47	286	6,5
560							1,595 61	300	7
580							1,595 71	310	5
600							1,595 81	320	5

TABLEAU II. — *Flints*

θ°	Flint léger B 6843			Flint dense C 2336			Flint très dense C 6733			Flint extra-dense D 8825		
	n_c	$\Delta n.$ 10^5	$\frac{dn}{d\theta}$ $10^6/^{\circ}\text{C}$	n_c	$\Delta n.$ 10^5	$\frac{dn}{d\theta}$ $10^6/^{\circ}\text{C}$	n_c	$\Delta n.$ 10^5	$\frac{dn}{d\theta}$ $10^6/^{\circ}\text{C}$	n_c	$\Delta n.$ 10^5	$\frac{dn}{d\theta}$ $10^6/^{\circ}\text{C}$
20	1,571 25			1,627 41			1,672 26			1,795 28		
100	1,571 59	34	4,3	1,627 93	52	6,4	1,673 01	75	9,4	1,796 03	75	9,4
200	1,572 06	81	4,7	1,628 67	126	7,5	1,674 10	184	10,9	1,797 18	190	11,5
300	1,572 60	135	5,4	1,629 51	210	8,4	1,675 29	303	11,9	1,798 48	320	13
340	1,572 83	158	5,7	1,629 87	246	9,0	1,675 71	345	10,5	1,798 98	370	12,5
360	1,572 95	170	6,0	1,630 05	264	9,0	1,675 86	360	7,5	1,799 18	390	10
380	1,573 07	182	6,0	1,630 21	280	8,0	1,675 98	372	6,0	1,799 30	410	10
400	1,573 19	194	6,0	1,630 36	295	7,5	1,676 04	378	3,0	1,799 50	430	5
420	1,573 25	200	3,0	1,630 47	306	5,5	1,676 06	378	0	1,799 40	420	—10
440	1,573 23	198	—1,0	1,630 51	310	2,0	1,676 01	375	—1,5	1,799 20	400	
460	1,573 12	187	—5,5	1,630 45	304	—3,0	1,675 91	365	—5,0			

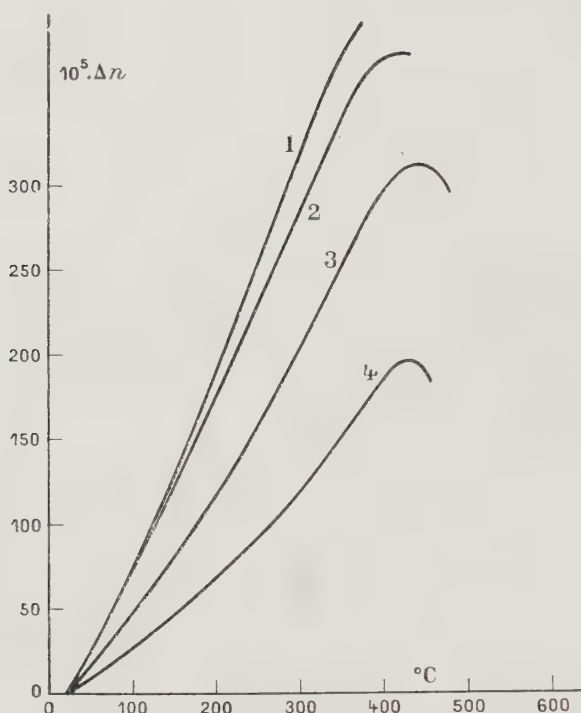


FIG. 3. — Variation de $\Delta n = f(\theta)$, verres flints :
1, flint extra-dense ; 2, flint très dense ;
3, flint dense ; 4, flint léger.

d) *Flint extra-dense* D 8825.

SiO_2	PbO	K_2O
26	69	5

Le domaine de transformation de ce verre commence à 380° et se poursuit jusqu'à 480° . Son coefficient $dn/d\theta$ est encore supérieur au précédent, soit de 9,4 à $13.10^{-6}/^\circ\text{C}$.

Les courbes relatives à ces différents flints sont tracées sur la figure 3.

L'examen des figures 2 et 3 montre que l'allure générale des courbes $\Delta n = f(\theta)$ des verres de silicates se présente toujours d'une manière identique : la variation apparaît, depuis la température ambiante jusqu'au voisinage du domaine de transformation, comme une courbe légèrement concave vers le haut du graphique (2). Nous constatons aussi que cette incurvation est plus marquée pour les crowns que pour les flints, ce qui est en accord avec les mesures effectuées à basse température, jusqu'à -194° , par Molby [7]. Cet auteur observa en effet l'existence d'un minimum sur la courbe $\Delta n = f(\theta)$ qui, pour les crowns, se produit entre 0 et -100° , et pour les flints en dessous de -100°C .

(2) Nous verrons dans la deuxième partie comment cette concavité dépend, pour un même échantillon, de la vitesse de chauffe et de l'hystérésis structurale du verre insuffisamment stabilisé.

La transformation de ce verre s'effectue entre 390 et 520° . On observe un coefficient thermique de l'indice qui augmente aussi progressivement de 4,3 à $6.0.10^{-6}/^\circ\text{C}$.

b) *Flint dense* C 2336.

SiO_2	K_2O	PbO	Na_2O
46	4	46	4

Sa transformation s'effectue sensiblement plus bas, entre 410 et 550° . Mais le coefficient thermique de l'indice devient plus important ; il s'élève de 6,4 à $9.10^{-6}/^\circ\text{C}$ au cours de la chauffe.

c) *Flint très dense* C 6733.

SiO_2	K_2O	PbO	Na_2O	CaO
34	3	60	1	2

Sa transformation s'opère entre 400 et 540° et le coefficient $dn/d\theta$ augmente de 9,4 à $11.9.10^{-6}/^\circ\text{C}$.

Certaines données sur l'évolution de l'indice de ces verres après le domaine de transformation ont été obtenues par M^{me} Winter [6]. Elles montrent que, de 700 à 800°, l'indice recommence à croître dans le cas d'un borosilicate et d'un baryum crown.

Cette évolution thermique générale de l'indice se traduit sur le coefficient $dn/d\theta$ par une lente augmentation perturbée dans la zone de transformation par une très forte anomalie.

B) VERRES SIMPLES ET VERRES EXPÉRIMENTAUX. — Parmi les verres simples qui pourraient nous permettre une interprétation théorique des résultats, il y en a deux qui sont classiques. Ce sont le verre de silice fondue et le verre d'anhydride borique fondu.

a) *Silice vitreuse*. — La silice fondue a déjà été étudiée sous ce rapport par Rinne [8] dans un domaine de températures qui s'étend de — 160 à 1 000°C. Nous avons fait des mesures analogues entre 20 et 700°C et nos résultats sont en bon accord avec ceux de Rinne. Jusque vers 600°, le coefficient $dn/d\theta = 13,8.10^{-6}/^{\circ}\text{C}$. Au delà de 600°, la courbe s'incurve légèrement et le coefficient thermique de l'indice atteint la valeur $14,0.10^{-6}/^{\circ}\text{C}$. Notons que cette valeur est supérieure à celles des verres de silicates dont nous venons de parler. Ces mesures (tableau III) ont été effectuées par la méthode du prisme unique sans difficultés spéciales.

TABLEAU III

Silice vitreuse				Verre d'anhydride borique			Borax vitreux		
θ°	n_e	$\Delta n.$ 10^4	$\frac{dn}{d\theta}$ $10^6/^{\circ}\text{C}$	n_e	$\Delta n.$ 10^4	$\frac{dn}{d\theta}$ $10^6/^{\circ}\text{C}$	n_e	$\Delta n.$ 10^4	$\frac{dn}{d\theta}$ $10^6/^{\circ}\text{C}$
20	1,460 10			1,465 0			1,516 0		
100	1,461 20	11,0	13,7	1,463 5	— 15	— 19	1,515 9	— 1	— 1,5
150	1,461 89	17,9	13,8	1,462 5	— 25	— 20	1,515 8	— 2	— 1,5
200	1,462 58	24,8	13,8	1,460 5	— 45	— 40	1,515 8	— 2	— 1,5
250	1,463 37	32,7	13,8	1,450 5	— 145	— 200	1,515 7	— 3	— 1,5
300	1,463 96	38,6	13,8	1,442 0	— 230	— 170	1,515 7	— 3	— 1,5
350	1,464 64	45,4	13,8	1,436 5	— 285	— 110	1,515 5	— 5	— 40
400	1,465 33	52,3	13,8	1,431 5	— 335	— 100	1,513 5	— 25	— 60
450	1,466 02	59,2	13,8	1,427 0	— 380	— 90	1,510 5	— 55	— 70
500	1,466 71	66,1	13,8	1,424 0	— 410	— 60	1,507 0	— 90	— 76
550	1,467 40	73,0	13,8	1,421 0	— 440	— 60	1,503 2	— 128	— 74
600	1,468 10	80,0	13,8	1,418 0	— 470	— 60	1,499 5	— 165	— 75
650	1,468 80	87,0	14,0	1,415 5	— 495	— 50	1,495 5	— 205	— 75
700	1,469 50	94,0	14,0	1,413 0	— 520	— 50	1,492 0	— 240	— 75

b) *Anhydride borique*. — Il en est autrement pour l'anhydride borique vitreux dont la conservation exige un soin très particulier en raison de son caractère hygroscopique. Il ne nous a pas été possible de réaliser un prisme ayant les qualités optiques suffisantes pour employer la méthode du prisme unique. Nous avons opéré ici à l'aide de la cuve d'Amici ce qui nous a permis de suivre l'indice jusqu'à plus de 700°. Les résultats qui figurent au tableau III et sur la courbe de la figure 4 proviennent de cette expérience.

Ils indiquent une variation négative de l'indice de réfraction. Au lieu de croître

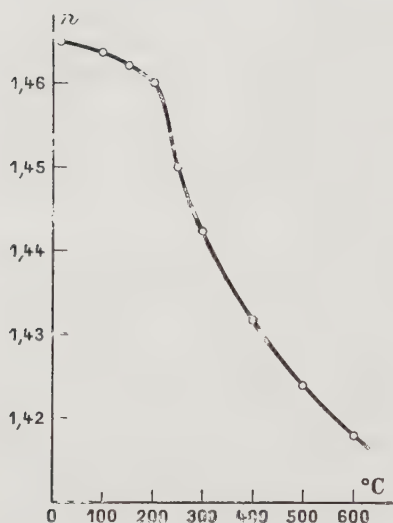


FIG. 4. — Variation thermique de l'indice de réfraction du verre d'anhydride borique.

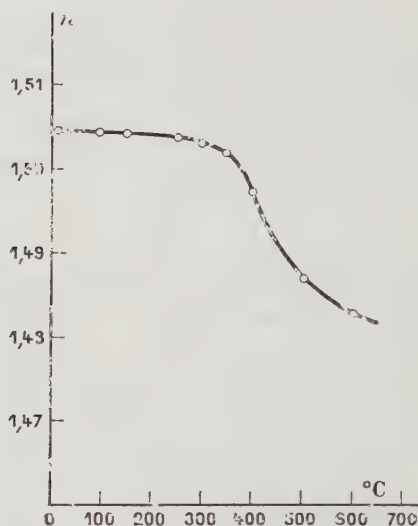


FIG. 5. — Variation thermique de l'indice de réfraction d'un verre de phosphate.

quand la température s'élève, comme dans le cas de la silice, ici l'indice décroît uniformément jusqu'au voisinage du domaine de transformation qui se situe entre 180 et 350°C. La pente de la courbe, dans cette région, est $dn/d\theta = -20.10^{-6}/^{\circ}\text{C}$. Elle atteint $-200.10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ au milieu du domaine de transformation et elle revient à $-60.10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ au delà de 450°.

Cette valeur négative du coefficient de variation thermique de l'indice nous amène à considérer le cas des verres optiques dont l'indice diminue aussi avec la température. Une telle variation négative avait été déjà signalée par Pulfrich [1] pour un verre de borate et pour deux phosphates crowns.

c) *Borax vitreux*. — Ce verre fondu au laboratoire à partir de borax cristallisé préalablement desséché a été observé par la méthode des trois prismes (fig. 1c). L'indice, $n_c = 1.5160$ à la température ambiante, décroît très lentement jusqu'à 1.5155 vers 400° et cette variation totale $\Delta n = 5.10^{-4}$ s'effectue à raison de $-1.5.10^{-6}/^{\circ}\text{C}$. Le domaine de transformation a été observé entre 340 et 460°. Ensuite, la décroissance de l'indice se stabilise aux environs de $-75.10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, soit un peu plus que pour l'anhydride borique.

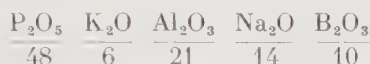
d) *Verre à base d'anhydride phosphorique*. — Devant la difficulté de réaliser un échantillon de verre de P_2O_5 pur, nous avons préparé un verre à partir d'anhydride phosphorique mélangé à du phosphate monosodique. La fusion a lieu vers 700° et l'on opère assez vite pour éviter la sublimation de l'anhydride phosphorique. Le verre ainsi obtenu présente une hygroscopie notable, mais beaucoup moins accentuée que P_2O_5 pur vitreux. On ne saurait indiquer la proportion d'eau que contient ce verre.

L'évolution thermique de l'indice a été étudiée selon le système du prisme d'Amici; on a observé une diminution régulière de l'indice passant de 1,4930

à 1,491 0 vers 120°, ce qui correspond à $dn/d\theta = -16.10^{-6}$. Après 250°, quand la transformation est effectuée, la variation atteint environ $-100.10^{-6}/^{\circ}\text{C}$.

L'étude de ce mélange vitreux laisse prévoir pour le verre d'anhydride phosphorique pur, une variation encore plus rapide de l'indice puisque, ainsi que nous allons le voir avec le verre de phosphate complexe, cette variation diminue quand augmente la proportion d'atomes modificateurs de réseau. Cette hypothèse nous conduirait donc à admettre pour $dn/d\theta$ une valeur inférieure à $-20.10^{-6}/^{\circ}\text{C}$.

e) *Phosphate complexe vitreux*. — Ce verre de composition



se comporte de la façon suivante : l'indice décroît régulièrement jusqu'à 320° à raison de $dn/d\theta$ allant de $-7,5$ à $-8.10^{-6}/^{\circ}\text{C}$. Sa transformation a lieu entre 320 et 500° au cours de laquelle $dn/d\theta$ atteint $-124.10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ et, après un abaissement de l'indice $\Delta n = 0,015$, la variation, toujours négative, revient à la valeur de $-50.10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ (fig. 5 et tableau IV).

TABLEAU IV

θ°	Verre à base de P_2O_5			Verre de phosphate complexe			Verre d'oxyde de germanium		
	n_c	$\Delta n.$ 10^4	$\frac{dn}{d\theta}$ $10^6/^{\circ}\text{C}$	n_c	$\Delta n.$ 10^4	$\frac{dn}{d\theta}$ $10^6/^{\circ}\text{C}$	n_c	$\Delta n.$ 10^4	$\frac{dn}{d\theta}$ $10^6/^{\circ}\text{C}$
20	1,493 0			1,505 0			1,612 5		
100	1,491 7	— 13	— 16	1,504 4	— 6	— 7,5	1,614 0	15	19
150	1,486 0	— 70	— 114	1,504 0	— 10	— 7,6	1,615 0	25	20
200	1,476 4	— 166	— 192	1,503 6	— 14	— 7,7	1,616 0	35	20
250	1,471 0	— 220	— 108	1,503 3	— 17	— 7,8	1,617 3	48	26
300	1,466	— 270	— 100	1,502 9	— 21	— 8,0	1,618 6	61	26
350	1,461	— 320	— 100	1,502 1	— 29	— 16	1,619 8	73	24
400	1,456	— 370	— 100	1,497 2	— 78	— 98	1,621 0	85	24
450	1,451	— 420	— 100	1,491 0	— 140	— 124	1,622 5	100	30
500				1,487 0	— 180	— 80	1,623 1	116	32
550				1,484 2	— 208	— 56	1,626 0	135	38
600				1,481 6	— 234	— 52	1,626 3	138	6
650				1,479 1	— 259	— 50	1,626 6	141	6

Examinons maintenant le cas de quelques autres verres binaires d'oxydes purs préparés au laboratoire (tableaux IV et V).

f) *Verre d'oxyde de germanium*. — L'oxyde de germanium vitrifie assez facilement après fusion au delà de 1 350°. Nous avons préparé un échantillon assez homogène pour avoir un prisme de bonne qualité optique et l'étude de la variation thermique de l'indice a été faite par le prisme à vision directe jusqu'à 700°. Nous avons observé un accroissement très rapide de l'indice, de l'ordre de 20 à 35. $10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ jusque vers 600°, là où commence le domaine de transformation. L'indice s'est accru de 1,612 5 à 1,626 6.

g) *Oxyde de plomb*. — Il eut été intéressant de connaître exactement les propriétés de l'oxyde de plomb pur vitreux. Malheureusement, il est extrêmement

TABLEAU V

$\theta^{\circ}\text{C.}$	Verre à base d'oxyde de plomb 85 %			Verre à base d'oxyde d'antimoine 90 %			Verre d'oxyde de thallium		
	n_e	$\Delta n.$ 10^4	$\frac{dn}{d\theta}$ $10^6/^{\circ}\text{C}$	n_e	$\Delta n.$ 10^4	$\frac{dn}{d\theta}$ $10^6/^{\circ}\text{C}$	$n_{d'}$	$\Delta n.$ 10^4	$\frac{dn}{d\theta}$ $10^6/^{\circ}\text{C}$
20	2,058 0			2,007 5			2,280 0		
100	2,059 7	17	20	2,008 6	11	13	2,281 0	10	12
150	2,060 7	27	20	2,009 1	16	10	2,282	20	20
200	2,061 7	37	21	2,009 1	16	0	2,283	30	20
250	2,062 8	48	21	2,008 7	12	— 8	2,284	40	20
300	2,063 9	59	22	2,007 2	— 3	—30			
350	2,064 0	60	22						

difficile d'obtenir ce verre à l'état pur en raison de l'attaque des creusets par l'oxyde de plomb. Nous avons opéré sur un échantillon provenant d'une fonte exécutée au laboratoire qui doit correspondre à 85 % d'oxyde de plomb et à 15 % d'impuretés diverses empruntées au creuset. (Cette proportion a été estimée à partir des valeurs mesurées de l'indice $n_e = 2,058$ et de la densité $\rho = 6,65$.) Ce verre qui, en somme, est un superflint extra-dense a été étudié jusqu'à 350° par la méthode du minimum de déviation. On trouve une variation positive de l'indice de réfraction $dn/d\theta = 21.10^{-6}$. Cette valeur est donc encore supérieure à celle donnée par un flint D 8825 qui atteignait au maximum $13.10^{-6}/^{\circ}\text{C}$. Il y a donc lieu de prévoir une valeur encore plus élevée pour l'oxyde de plomb pur vitreux. Par une simple extrapolation, on arrive à la valeur $27.10^{-6}/^{\circ}\text{C}$.

h) *Verre d'oxyde d'antimoine.* — L'oxyde d'antimoine pur peut former un verre mais il est très difficile d'en obtenir une quantité appréciable, car il faut traverser très rapidement la zone critique de dévitrification qui se situe précisément à la température ambiante. C'est ce qu'a fait Kordes [9] pour de très petits échantillons obtenus par chauffage au rouge de la poudre d'oxyde d'antimoine posée sur une lamelle de platine et aussitôt après fusion, trempée dans un bain de mercure.

Pour obtenir un prisme de dimension suffisante, nous avons estimé plus commode de préparer un échantillon contenant 10 % d'oxyde de potassium pour en faciliter la vitrification. En opérant assez rapidement, on parvient à couler un verre jaune clair dont l'indice s'élève à 2,007 5. L'influence de la température sur cet indice a été mesurée comme pour l'oxyde de plomb par la méthode du prisme à vision directe, l'angle des deux prismes en silice étant de 68° de façon à avoir une déviation nulle pour l'indice depuis la température ambiante jusqu'à 150° à raison de $13.10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, suivie d'un maximum large et de la chute habituelle pendant la transformation qui débute à 240°.

i) *Verre d'oxyde de thallium.* — Une goutte de ce verre a pu être fondue à partir de l'oxyde brun Tl_2O_3 . Son indice pour la raie jaune du mercure (5 780 Å) était de 2,28 environ. Un prisme de 10° sur lequel nous avons effectué cette mesure au goniomètre a été utilisé pour suivre l'évolution de l'indice à chaud par la méthode de la déviation minimum. Nous avons pu suivre la variation de l'indice jusqu'à environ 250° où il atteignait la valeur 2,284, ce qui correspond à $dn/d\theta$ en moyenne

égal à $17 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$. Il n'a pas été possible de suivre l'évolution de l'indice au delà de 250° en raison de l'énorme absorption du verre, qui présente déjà une coloration rouge vif à la température ambiante et qui laisse de moins en moins passer les radiations jaunes au fur et à mesure qu'on le chauffe.

5. **Discussion des résultats.** — L'ensemble des résultats est groupé sur le diagramme de la figure 6. On y voit que les variations peuvent être aussi bien positives que négatives.

Cette variation est positive pour tous les verres de silicates qui constituent la majorité des verres optiques. Faibles pour les crowns, ces variations deviennent considérables pour les flints très denses. Les verres simples d'oxydes de silicium, de germanium et de plomb se situent à la partie supérieure de l'éventail formé par ce faisceau de courbes : ce sont les oxydes constitués par les éléments du groupe IV de la classification périodique. On remarque, dans ce groupe, que $dn/d\theta$ augmente quand le formateur du réseau vitreux possède une masse atomique plus grande : $\text{Si} < \text{Ge} < \text{Pb}$. Ainsi le coefficient $dn/d\theta$ est encore positif pour les oxydes de thallium et d'antimoine qui sont les éléments lourds appartenant aux groupes III

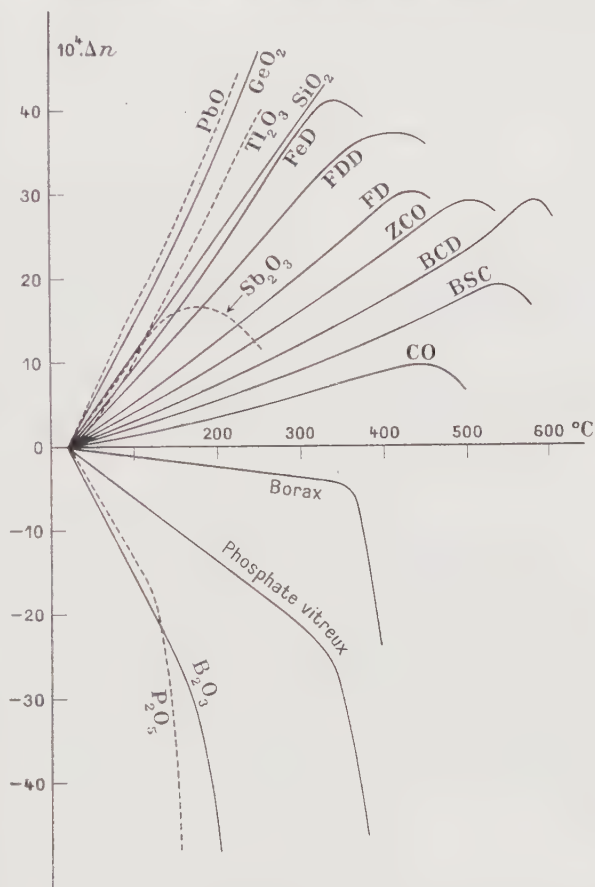


FIG. 6. — Evolution thermique de l'indice de réfraction des verres.

et V, alors que les éléments légers de ces deux groupes, comme le bore et le phosphore, forment des verres dont la variation d'indice avec la température est très fortement négative. Mais si, par ailleurs, nous tenons compte des mesures effectuées vers les basses températures par Molby [7] et vers les hautes températures par M^{me} Winter [6], nous constatons que les courbes de la figure 6 ne sont que des portions de courbes plus complètes qui peuvent se ramener aux trois types représentés sur la figure 7 : a) type de verre de B_2O_3 ; b) type des verres de silicates ; c) verre de silice.

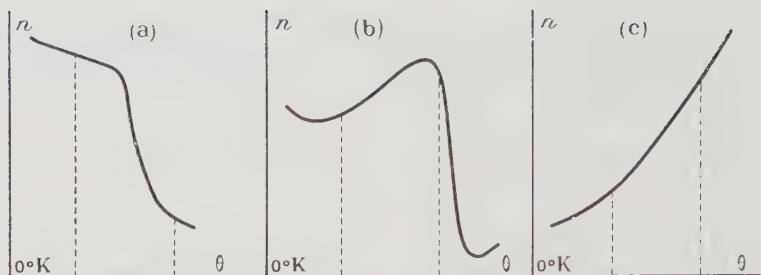


FIG. 7. — Trois types de variation de l'indice de réfraction : a) verre de B_2O_3 ; b) verre de silicate ; c) verre de silice.

L'aspect différent de ces courbes montre bien que l'indice de réfraction ne peut pas être considéré comme un paramètre simple de la structure. Pour mieux dégager le rôle séparé de chaque élément dans la structure du verre, il faudrait aussi tenir compte de son comportement dilatométrique et rechercher ensuite l'influence de la température sur la réfraction spécifique.

Il semble cependant que le coefficient $dn/d\theta$ soit lié à la nature de l'élément formateur du verre, ce qui laisse prévoir la possibilité de réaliser la composition d'une fonte telle que son indice de réfraction soit, dans certaines limites, pratiquement indépendant de la température.

II. Evolution thermique de la densité

1. **Généralités.** — L'étude de l'évolution thermique de la densité de corps isotropes comme le sont les verres peut se confondre avec l'étude de leur dilatation linéaire. Cette étude a déjà fait l'objet de recherches très nombreuses et fort détaillées, et nous n'allons pas entreprendre une investigation nouvelle à ce sujet. Notre intention est seulement de faire pour tous les verres dont nous venons de suivre systématiquement l'évolution thermique de l'indice de réfraction, une étude aussi parallèle que possible de leur dilatation thermique. Nous entendons par là déterminer simultanément à toute température l'indice et la densité de chaque verre pour connaître ensuite l'évolution thermique de leur réfraction spécifique.

Or, jusqu'au milieu du domaine de transformation, le coefficient de dilatation des verres, tout comme le coefficient de température de l'indice, dépend énormément de la vitesse de chauffe et du passé thermique de l'échantillon examiné. Donc, si nous voulons déterminer la densité qui correspond bien à l'état du verre au moment où la mesure d'indice a été effectuée, il importe non seulement de choisir un échantillon qui a subi un traitement thermique semblable, mais aussi d'opérer avec une vitesse de chauffe aussi identique que possible.

2. **Technique expérimentale.** — Avant de décrire la méthode de mesure des dilatations, signalons que, dans tous les cas où nous ne connaissons pas la valeur absolue de la densité à 20° , nous l'avons déterminée par la méthode volumétrique qui consiste à évaluer le volume d'un parallélépipède de verre dont le poids peut être connu à 1 cg près. Ce procédé qui donne la deuxième décimale de la densité

a été jugé suffisant, puisque nous faisons surtout une étude dynamique de variation de la densité.

L'appareil utilisé pour la mesure des dilatations est le dilatomètre interférentiel de Mr Arnulf [10] dont nous rappelons brièvement la description.

Un faisceau parallèle de lumière monochromatique interfère entre un plan P et une lentille L qui repose sur lui par l'intermédiaire de trois petites cales constituées par les échantillons du verre à étudier. Le système d'anneaux de Newton

formés par réflexion avec ce dispositif est enregistré sur une plaque photographique E (fig. 8). La dilatation des trois cales d'épaisseur rigoureusement égale entraîne une augmentation du nombre des anneaux dont le repérage se fait selon une fente F passant par le centre des anneaux.

Cet appareil a été adapté au problème que nous signalions plus haut en le munissant d'un potentiomètre enregistreur Micromax M. E. C. I. qui trace la courbe de chauffe de l'échantillon et qui déplace simultanément la plaque photographique en fonction de la température du four tubulaire où se trouve le dispositif interférentiel. Ainsi à toute température on connaît le nombre p d'anneaux qui ont défilé depuis le début de la chauffe et l'allongement correspondant de l'échantillon est donné par $\Delta e = p\lambda/2$. Il faut cependant tenir compte de l'erreur introduite par la dilatation de l'air.

Connaissant l'épaisseur e des cales et la densité initiale ρ_0 , on calcule la densité à la température θ par

$$\rho_{\theta} = \frac{\rho_0}{1 + \frac{3 \Delta e}{e}}.$$

La précision sur la densité peut atteindre la quatrième décimale.

Cette méthode convient tant que l'allongement Δe est mesurable ; elle cesse d'être utilisable à la température de ramollissement du verre. Nos essais ont donc été limités par cette condition expérimentale.

Pour effectuer des mesures de densité au delà de cette température, il faut faire appel à des techniques tout à fait différentes. Ainsi J. Gillod [11] a mis au point une méthode qui fait intervenir la poussée d'Archimède et qui peut être appliquée jusqu'à près de 700°C. Enfin quand le verre est à l'état fluide, au delà de 900°, certains auteurs [12] ont pu suivre les variations de flottabilité d'une ampoule

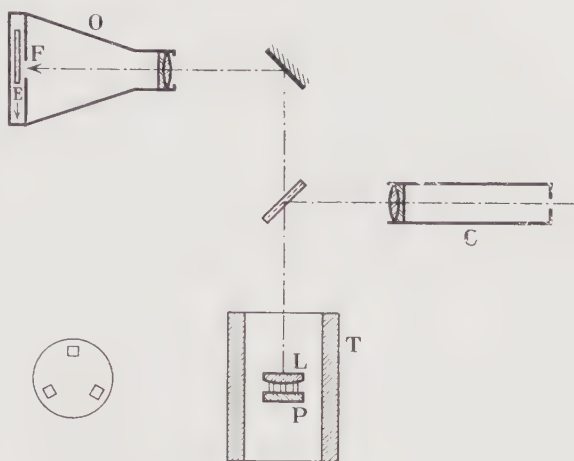


FIG. 8. — Schéma du dilatomètre interférentiel : C, colimateur ; T, four électrique tubulaire ; O, chambre photographique ; L, lentille ; F, fente ; E, plaque photographique. En bas à gauche : disposition des trois cales sur le plan P.

de platine creuse immergée dans le verre liquide et en déduire les changements de densité jusqu'à 1 200°.

3. **Résultats expérimentaux.** — A) **VERRES OPTIQUES.** — Le détail de nos mesures concernant les verres optiques est donné dans le tableau VI. Nous indiquons à diverses températures l'allongement relatif $\Delta e/e$ en μ/cm , mesuré par le dilatomètre et, exprimé en unités 10^{-6} , le coefficient β de dilatation cubique moyen entre deux mesures, que nous supposons égal au triple du coefficient de dilatation linéaire α , et enfin la valeur de la densité ρ .

TABLEAU VI. — *Dilatation des verres optiques*

θ°	Borosilicate B 1463			Crown ordinaire B 0061			Baryum crown léger B 3760			Baryum crown dense B 9060		
	$10^4 \frac{\Delta e}{e}$	$10^6 \beta$	ρ	$10^4 \frac{\Delta e}{e}$	$10^6 \beta$	ρ	$10^4 \frac{\Delta e}{e}$	$10^6 \beta$	ρ	$10^4 \frac{\Delta e}{e}$	$10^6 \beta$	ρ
20	0	21	2,480 0	0	27	2,440 0	0	26,4	2,830 0	0	20,2	3,340 0
100	5,6	22,5	2,475 8	7,2	30	2,434 7	7	27,6	2,824 1	5,4	21,6	3,331 6
200	13,1	23,7	2,470 3	17,2	33	2,427 4	16,2	28,8	2,816 1	12,6	22,8	3,327 4
300	21	27,9	2,464 5	28,2	36	2,419 4	25,8	30	2,808 1	20,2	24	3,319 8
400	30,3	32,4	2,457 6	40,2	42	2,410 6	35,8	31,2	2,799 6	28,2	25,5	3,311 8
500	41,1		2,449 7	54,2		2,400 2	46,2		2,790 7	36,7		3,303 3

θ°	Flint léger B 6843			Flint dense C 2336			Flint très dense C 6733			Flint extra-dense D 8825		
	$10^4 \frac{\Delta e}{e}$	$10^6 \beta$	ρ	$10^4 \frac{\Delta e}{e}$	$10^6 \beta$	ρ	$10^4 \frac{\Delta e}{e}$	$10^6 \beta$	ρ	$10^4 \frac{\Delta e}{e}$	$10^6 \beta$	ρ
20	0	25,5	3,110 0	0	28,2	3,630 0	0	24	3,980 0	0	27,6	4,900 0
100	6,8	27	3,103 7	7,5	29,4	3,621 8	6,4	25,2	3,972 4	7,4	30,6	4,889 1
200	15,8	28,5	3,095 3	17,3	30,6	3,611 2	14,8	27	3,962 3	17,6	31,5	4,874 1
300	25,3	30	3,086 4	27,5	31,2	3,600 4	23,8	28,5	3,951 6	29,1	39	4,857 3
350	30,3	33	3,081 7	32,7	32,4	3,594 4	33	29,4	3,940 6	35,6	45	4,847 7
400	35,8		3,076 6	38,1		3,588 5	37,9		3,934 7	43,1		4,836 7

Il s'agit des verres suivants dont nous avons déjà donné la composition au chapitre I :

B S C	B 1463	F L	B 6843
C O	B 0061	F D	C 2236
B C L	B 3760	F D D	C 6733
B C D	B 9060	F e D	D 8825

Ces résultats classiques mettent en évidence dans tous les cas une augmentation faible, mais constante du coefficient de dilatation jusqu'au domaine des températures de transformation.

Pour essayer de décrire dans un cas l'évolution au delà du ramollissement du verre, nous avons complété les résultats relatifs au borosilicate en utilisant les mesures de J. Gillod [11] entre 500 et 680° et celles de Johnson, Scholes & Simp-

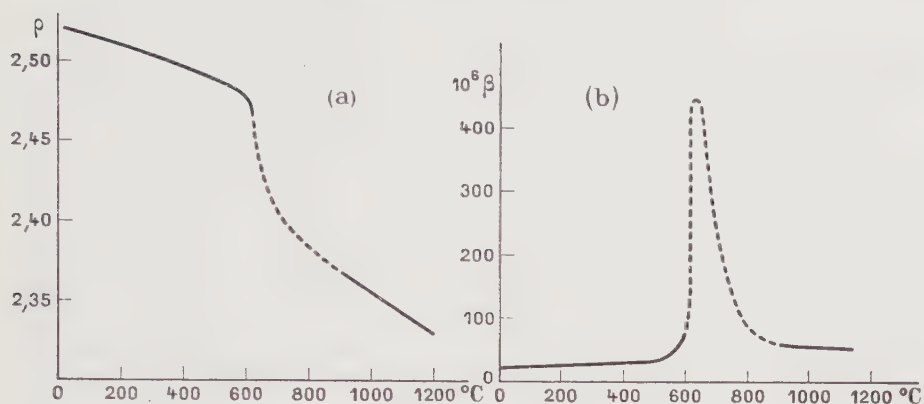


FIG. 9. — a) Densité d'un verre de borosilicate ; b) coefficient de dilatation du même verre.

son [12] effectuées entre 900 et 1 200°. Bien que ne se rapportant pas exactement au même verre, ces mesures permettent d'interpoler la variation probable de la densité pendant la transformation. Les auteurs [12] proposent différentes manières de raccorder les deux tronçons de courbes obtenus l'un entre 20 et 620°, l'autre entre 900 et 1 200°. Il est certain que la variation réelle dépend essentiellement de la vitesse de chauffe, du moins au début de la transformation. Nous avons adopté la forme de la courbe de la figure 9a qui nous a paru correspondre le mieux à la courbe de variation de l'indice obtenue par Mme Winter [6] toujours avec un borosilicate étudié dans ce domaine intermédiaire. Enfin, en tenant compte également des mesures de dilatation effectuées à froid jusqu'à -190° par Molby [7], l'allure générale de l'évolution thermique de la densité d'un borosilicate se présente ainsi : le coefficient de dilatation cubique augmente tout d'abord lentement de 12 à $18 \cdot 10^{-6}$ jusque vers 0° , puis il croît lentement de 18 à $30 \cdot 10^{-6}$ jusqu'à 300° . Mais à partir de cette température, il s'élève de plus en plus vite, puis passe par un maximum assez étroit, où il peut atteindre $450 \cdot 10^{-6}$ dans le domaine de transformation, pour décroître ensuite assez rapidement vers un nouveau palier qui s'établirait à partir de $1\,000^\circ$ vers la valeur $\beta = 54 \cdot 10^{-6}$ (fig. 9b). Ces résultats sont en assez bon accord avec ceux qu'ont publiés Shartsis & Spinner [12] bien que ces derniers estiment que le maximum de β soit plus étroit.

B) VERRES SIMPLES ET VERRES EXPÉRIMENTAUX. — a) *Silice vitreuse*. — La dilatation de la silice vitreuse a été étudiée en détail par Sosman [13] à qui nous avons emprunté les valeurs de 3α , coefficient de dilatation cubique apparent à partir de 0° , pour calculer jusqu'à $1\,000^\circ$ les valeurs exactes de la densité qui, comme on le sait, varie très peu de 2,203 à 2,499 (tableau VII).

b) *Anhydride borique*. — En prenant pour masse spécifique du verre de B_2O_3 , la valeur 1,812 choisie par Morey [66], nous avons calculé sa densité à partir des mesures de dilatation effectuées par Spaght & Parks [14] en adoptant les valeurs relatives au recuit partiel pour nous approcher des conditions dans lesquelles nous avons opéré pour l'indice de réfraction. Au delà de 250° , nous avons

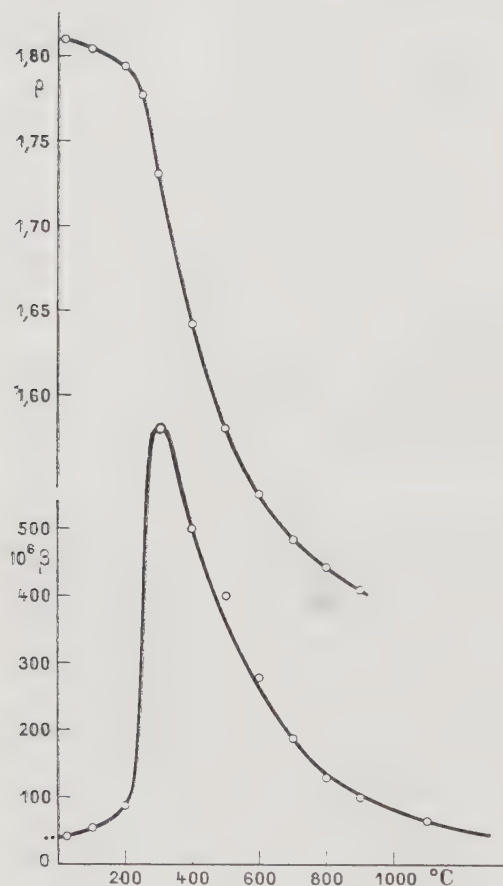


Fig. 10. — Densité et coefficient de dilatation du verre d'anhydride borique.

donnés dans le tableau VIII. Pour ce phosphate vitreux, le coefficient de dilatation est environ double de celui des verres optiques courants, mais il varie surtout très vite avec la température (de 38 à $180 \cdot 10^{-6}$) rappelant en cela le comportement du verre d'anhydride borique.

e) *Oxyde de plomb vitreux.* — La dilatation de ce verre observée jusqu'à 300° a montré qu'elle était à peine plus importante que celle d'un flint extra-dense. Le coefficient β varie de 26 à $38 \cdot 10^{-6}$, ce qui correspond à une diminution de densité de $6,65$ à $6,59$.

f) *Verre d'oxyde d'antimoine.* — La densité d'un verre similaire a été mesurée par Kordes [9] à la température ambiante et trouvée égale à $4,735$. Elle n'était plus que de $4,688$ à 300° . Le comportement dilatométrique de ce verre est très semblable à celui du précédent. Nous avons trouvé un coefficient $\beta = 36 \cdot 10^{-6}$.

utilisé les mesures dilatométriques de Volarovitch [15] pour calculer approximativement la densité jusqu'à 900° . Ces valeurs sont indiquées sur le tableau VII et sur la figure 10. On observe une chute très importante de la densité qui diminue de $1,81$ à $1,50$. Le coefficient β varie dans des limites considérables de 45 à $650 \cdot 10^{-6}$, le maximum se produisant vers 300° .

c) *Verre d'oxyde de germanium.* — Sur le même tableau VII, nous donnons également les valeurs de la densité du verre d'oxyde de germanium calculées d'après les mesures de dilatation effectuées par Dennis & Laubengayer [16] entre 20 et 600° . Les valeurs de β paraissent augmenter assez peu de 20 à $24 \cdot 10^{-6}$.

d) *Verre de phosphate complexe.* — Nous avons fait l'étude dilatométrique de ce verre (et des verres expérimentaux suivants) dans les mêmes conditions que celles où nous avons examiné les verres optiques, c'est-à-dire jusqu'aux températures de ramollissement. Nos résultats sont

TABLEAU VII. — Dilatation des verres binaires

θ°	Verre de silice			Verre d'anhydride borique			Verre d'oxyde de germanium		
	$10^6\beta$	$10^4 \cdot \frac{\Delta e}{e}$	ρ	$10^6\beta$	$10^4 \cdot \frac{\Delta e}{e}$	ρ	$10^4 \cdot \frac{\Delta e}{e}$	$10^6\beta$	ρ
20	1,20	0,1	2,203 0	46	0	1,812 0	0		3,627 7
100	1,45	1,4	2,202 7	54	13	1,804 7	5,8	21,9	3,621 3
200	1,60	3,2	2,202 3	85	33	1,793 6	13,2	23,4	3,613 4
300	1,67	5,0	2,202 0	650	154	1,730	21,4	18,9	3,604 5
400	1,70	6,8	2,201 6	500	346	1,640	30,0	24,0	3,595 3
500	1,70	8,5	2,201 3	400	482	1,580	36,1	20,4	3,588 8
600	1,68	10,0	2,201 0	270	587	1,540	56,0	24,6	3,567 7
700	1,66	11,6	2,200 4	190	654	1,514			
800	1,62	13,0	2,200 1	130	704	1,496			
900	1,62	14,6	2,199 8	98	742	1,482			
1 000	1,62	16,2	2,199 4						
	d'après Sosman [13]			d'après Spaght & Parks [14] et Volarovitch [15]			d'après Dennis & Laubengayer [16]		

TABLEAU VIII. — Dilatation des verres expérimentaux

θ°	Verre de phosphate complexe			Verre à base d'oxyde de plomb			Verre à base d'oxyde d'antimoine		
	$\frac{\Delta e}{e} \cdot 10^4$	$10^6 \beta$	ρ	$\frac{\Delta e}{e} \cdot 10^4$	$10^6 \beta$	ρ	$\frac{\Delta e}{e} \cdot 10^4$	$10^6 \beta$	ρ
20	0		2,515 0	0		6,650 0	0		4,735
100	10	38	2,507 5	7	26	6,636 2	9	33	4,722
150	17,5	45	2,501 8		31		15	36	4,713
200	25,7	50	2,495 6	17,2		6,615 7	21	36	4,705
250	35,2	57	2,488 4		38		27	36	4,696
300	45,7	63	2,480 5	29,5		6,591 6			
350	58,2	73	2,471 0						
400	90	180	2,448 8						

4. **Conclusion.** — La figure 11 représente les variations du coefficient de dilatation cubique β d'un certain nombre de verres depuis — 200° jusqu'au début du domaine de transformation. On constate que ce coefficient varie relativement peu, sauf pour le verre d'anhydride borique et le verre de phosphate. Nous avons tracé des courbes continues, mais il faut signaler que Stojarov [17], après une série de mesures interférentielles extrêmement précises, affirme que cette variation du coefficient β présente des discontinuités de l'ordre de quelques pour cent.

Mais si la courbe de dilatation avant la transformation est en première approximation assimilable à une droite de pente β à peu près constante, son allure après le point de ramollissement est encore assez discutée et, devant le manque de données expérimentales à ce sujet, nous sommes réduit à des hypothèses.

Nous supposons en effet une évolution en rapport avec la viscosité, d'après la remarque faite par Stanworth [18] à propos de la dilatation du verre d'anhydride borique. En traçant en fonction de la température, la pente de la courbe

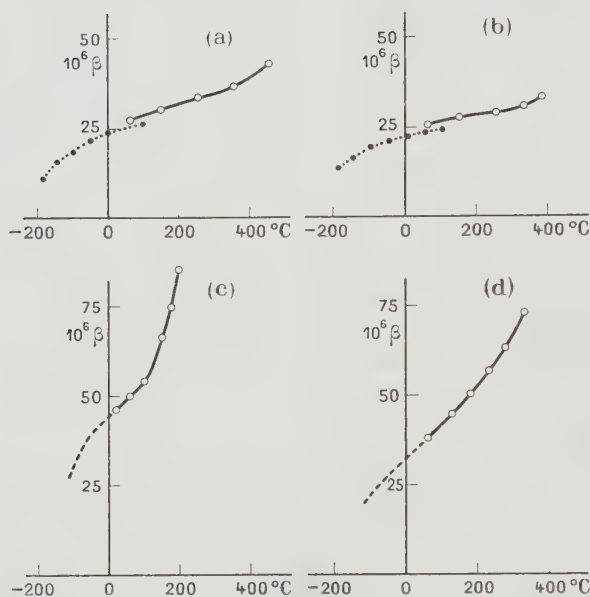


FIG. 11. — Coefficient de dilatation cubique de certains verres en fonction de la température : a) crown B 0061 ; b) flint B 6843 ; c) verre d'anhydride borique ; d) verre de phosphate.

l'énergie qui dépend de la hauteur de la barrière de potentiel qui existe entre ces irrégularités (voir à ce sujet Seddon [19] et M^{me} Winter [20]).

Une telle variation de la dilatation suggère qu'il existe un domaine de températures, situé d'ailleurs de part et d'autre du maximum de l'énergie d'activation, où, aux phénomènes de dilatation thermique, s'ajoutent d'autres phénomènes, tels que par exemple des phénomènes de dissociation des agrégats moléculaires figés dans l'état vitreux. Nous appelons dilatation thermique celle qui est due à la répulsion entre atomes quand leur amplitude d'oscillation augmente avec la température.

Les phénomènes de dissociation sont dus à la dislocation des agrégats au cours des mouvements d'agitation thermique. Le fait que le coefficient β augmente tout de même un peu avant le domaine de transformation, en corrélation avec l'énergie d'activation, n'implique pas l'existence de dissociation définitive, puisque le verre trempé à partir de ces températures recouvre intégralement les propriétés que lui avait fait perdre l'agitation thermique. On pourrait dire qu'il y a une prédissociation ; certaines liaisons sont fortement affaiblies du fait de l'apparition de nouveaux degrés de liberté, mais aucune rupture n'a pu encore se pro-

$$\log \eta = f(1/T),$$

où T est la température absolue, il observa que l'allure de cette variation était une courbe symétrique de la courbe de dilatation. Cette remarque nous conduit à prévoir pour la variation de β une allure analogue à celle de la variation ⁽³⁾ de l'énergie d'activation E_η d'un écoulement visqueux telle qu'on peut la déduire de la viscosité, par la relation d'Andrade [58]

$$\eta = AT \exp \left(\frac{E_\eta}{RT} \right),$$

où A est un paramètre qui caractérise la répartition des irrégularités structurales, tandis que E_η est

⁽³⁾ Rappelons l'allure de cette variation : l'énergie E_η croît d'abord très lentement jusqu'au voisinage du domaine de transformation où la variation présente une brusque augmentation, passe par un maximum assez étendu (évoquant une transition du premier ordre extrêmement diffuse), suivi d'une décroissance moins rapide vers une valeur constante qui semble propre à l'état fluide.

duire. Donc si l'agitation thermique se ralentit à nouveau, le « réseau » se referme dans une structure identique à celle qu'il possédait avant l'élévation de température.

Mais quand l'énergie d'activation augmente suffisamment, des liaisons de plus en plus nombreuses arrivent à se rompre et ce phénomène (qui n'est plus réversible) entraîne un accroissement brusque et considérable du volume spécifique, qui peut être mis en évidence par une trempe.

Nous allons examiner au chapitre suivant les conséquences de cette dilatation sur la réfraction spécifique.

III. Evolution thermique de la réfractivité spécifique

1. Généralités. La notion d'invariant de réfraction, introduite par Gladstone pour les gaz et étendue plus tard aux liquides par Lorentz & Lorenz, suppose qu'il existe une relation de proportionnalité entre la densité d'un corps et une certaine fonction de l'indice de réfraction. Or, l'expression de cette fonction est difficile à déterminer, car il ne suffit pas dans le calcul des vibrations électroniques de faire intervenir le champ électrique E de l'onde électromagnétique, il faut tenir compte aussi du champ H produit par les atomes environnants qui se comportent comme autant de dipôles polarisés par le passage de l'onde. Cette interaction est d'autant plus importante que la matière se trouve dans un état physique plus dense. On peut donc affecter le champ H d'un coefficient b contrôlant l'importance de cette interaction entre dipôles induits. Quand cette interaction est négligeable, comme dans le cas des gaz parfaits, $b = 0$ et l'on aboutit à la formule de Drude en $n^2 - 1$. La relation empirique de Gladstone & Dale correspond à une valeur de b environ égale à 2 ; enfin en adoptant $b = 4\pi/3$ on admet que les dipôles sont petits et répartis au hasard (ou bien selon un réseau cubique) et le calcul conduit à la formule de Lorentz & Lorenz qui attribue à la polarisation électronique l'expression

$$P = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} V$$

(où V est le volume spécifique) qui est égale à la réfraction spécifique R_s puisque la polarisation due à une onde lumineuse se réduit à la polarisation électronique.

L'application de cette formule révèle cependant que la réfractivité n'est pas tout à fait indépendante de la température lors du changement d'état physique d'un même corps. Ainsi la réfractivité spécifique de la vapeur d'eau, égale à 0,2068, s'abaisse à 0,2061 pour l'eau liquide [68]. Dans le cas des solides, cristaux ioniques ou covalents, où la notion de molécules est dépourvue de sens, la relation de Lorentz & Lorenz,

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{\rho} = \text{Cte},$$

fournit pourtant en général des valeurs théoriques du coefficient thermique de l'indice de réfraction qui sont exactes à 10 % près [69].

Or, en ce qui concerne les verres, cette relation n'est certainement pas vérifiée, puisqu'elle conduirait à une valeur négative du coefficient thermique de l'indice

de réfraction, alors que nous avons vu au chapitre I que, pour la plupart des verres courants, l'indice de réfraction augmente régulièrement jusqu'aux températures de transformation.

On pourrait, avec Ritland [21], attribuer cette anomalie au fait que la fonction $(n^2 - 1)/(n^2 + 2)$, proposée par Lorentz & Lorenz, ne représente pas correctement le champ d'interaction moléculaire et qu'il y aurait lieu, en ce qui concerne les verres, de réduire le coefficient b signalé plus haut. Mais pour maintenir la réfractivité spécifique constante, le calcul conduit à une valeur négative de b . Or, il est difficile d'admettre un résultat qui prouverait que, sous l'action de la chaleur, le champ d'interaction moléculaire réussirait à réduire le champ de l'onde électromagnétique.

On sait, d'autre part, que l'exactitude de la loi d'additivité des réfractivités, calculées selon la formule de Lorentz & Lorenz et appliquée aux verres d'optique, a été remarquablement confirmée par les travaux de Stevels [22].

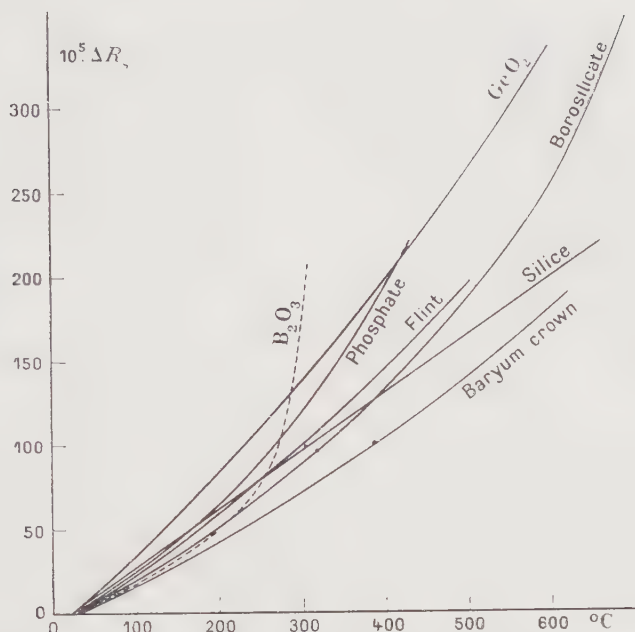
Il paraît donc raisonnable d'admettre que la réfractivité spécifique des verres n'est pas indépendante de la température et qu'il existe une augmentation progressive de la polarisation électronique des atomes au fur et à mesure que le verre approche de sa transformation, sans doute à la suite de l'affaiblissement de certaines liaisons.

2. Résultats expérimentaux. — A) VERRES OPTIQUES. — Nous avons calculé, d'après la formule de Lorentz & Lorenz et en fonction de la température, les réfractivités spécifiques des huit verres optiques dont nous avons précédemment étudié l'évolution thermique de l'indice de réfraction et de la densité. Nos résultats sont rassemblés sur le tableau IX où nous indiquons en même temps les variations.

TABLEAU IX. — Variation thermique de la réfractivité spécifique des verres optiques

Borosilicate B 1463				Crown ordinaire B 0061			Baryum crown léger B 3760			Baryum crown dense B 9060		
θ°	R_s	$10^5 \Delta R_s$	$10^6 \varphi$	R_s	$10^5 \Delta R_s$	$10^6 \varphi$	R_s	$10^5 \Delta R_s$	$10^6 \varphi$	R_s	$10^5 \Delta R_s$	$10^6 \varphi$
20	0,121 75	0	27	0,121 05	0	30	0,111 13	0	33	0,101 40	0	26
100	0,122 01	26	28	0,121 34	29	34	0,111 43	30	36	0,101 61	21	28
200	0,122 34	59	34	0,121 75	70	34	0,111 83	70	36	0,101 89	49	32
300	0,122 76	101	37,5	0,122 20	115	40	0,112 24	111	41	0,102 21	81	33
400	0,123 21	146	41,4	0,122 72	167	43	0,112 70	157	41	0,102 54	114	35
500	0,123 71	196		0,123 21	216		0,113 14	201	40	0,102 89	149	
Flint léger B 6843				Flint dense C 2336			Flint très dense C 6733			Flint extra-dense D 8825		
θ°	R_s	$10^5 \Delta R_s$	$10^6 \varphi$	R_s	$10^5 \Delta R_s$	$10^6 \varphi$	R_s	$10^5 \Delta R_s$	$10^6 \varphi$	R_s	$10^5 \Delta R_s$	$10^6 \varphi$
20	0,105 68	0	34	0,097 68	0	34	0,094 10	0	35	0,086 86	0	36
100	0,105 95	27	37	0,097 95	27	35	0,094 37	27	39	0,087 11	25	41
200	0,106 32	64	38	0,098 30	62	37	0,094 73	63	43	0,087 47	61	47
300	0,106 70	102	43	0,098 67	99	43	0,095 14	104	48	0,087 88	102	52
400	0,107 13	145		0,099 10	142		0,095 60	150		0,088 34	148	

Fig. 12. — Evolution thermique comparée de la réfractivité spécifique des différents verres $\Delta R_s = f(\theta)$.



ΔR_s de cette quantité à partir de 20° et, dans une troisième colonne, le coefficient $\frac{\Delta R_s}{R_s} \frac{1}{\Delta \theta} = \varphi$ exprimé en $10^{-6} ^{\circ}\text{C}$, qui est l'équivalent pour R_s (nombre proportionnel au volume effectivement occupé par les atomes contenus dans 1 g de verre) à ce qu'est le coefficient de dilatation cubique β pour le volume spécifique. Tous ces résultats (fig. 12) ne concernent que le domaine de températures compris entre 20 et 500° . Ils montrent l'existence d'un accroissement ΔR_s à peu près analogue pour tous ces verres, tandis que la variation relative φ est d'autant plus importante que le verre en question est plus mou.

Pour avoir une idée du phénomène sur une plus grande étendue de l'échelle des températures, nous avons traité plus spécialement le cas d'un verre de borosilicate par des recoupements de mesures empruntées à plusieurs auteurs qui ont étudié un verre de composition voisine. Ainsi l'extrapolation vers les très basses températures a été déterminée d'après le travail de Molby [7] et vers les hautes températures d'après les mesures de Mme Winter [6], relatives à la variation de l'indice de réfraction observée jusqu'à 800° , associées à celles de Johnson, Scholes & Simpson [12] dont nous avons parlé au sujet de la densité et qui se rapportent aussi à un verre borosilicate (tableau X). Nous avons pu obtenir ainsi, par le calcul, la variation approximative de R_s représentée sur la figure 13 avec une extrapolation que nous expliquerons plus loin. On constate que l'augmentation de R_s se poursuit, et même s'accroît, au cours de la transformation du verre, où pourtant l'indice de réfraction subit une chute considérable, parce que la variation correspondante de la densité est encore plus importante.

Nous allons voir que ce phénomène paraît général, c'est-à-dire que, dans tous les cas où nous avons pu faire le calcul, l'influence de la température sur la réfrac-

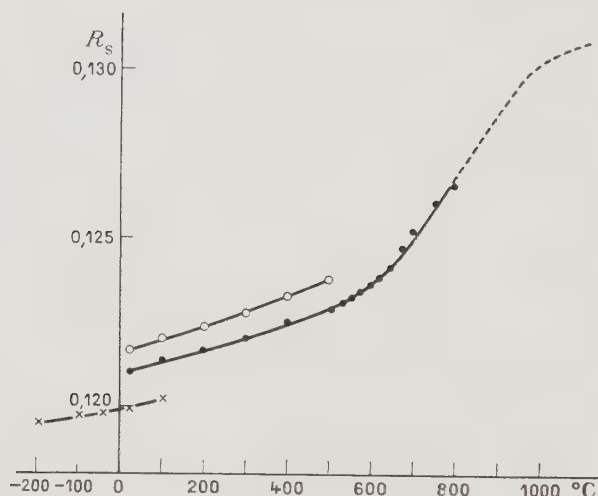


Fig. 13. — Evolution thermique de la réfractivité spécifique d'un borosilicate:
 × borosilicate BSC-2 de Bausch & Lomb étudié par Molby;
 • borosilicate utilisé par Johnson, Scholes & Simpson;
 o borosilicate B 1463.

TABLEAU X

	θ°	n_D	ρ	R_s
D'après les mesures de Molby [7]	—194	1,518 99	2,538 6	0,119 55
	—100	1,518 91	2,535 4	0,119 69
	— 40	1,518 92	2,532 9	0,119 81
	+ 20	1,518 99	2,530 0	0,119 96
	+100	1,519 19	2,525 9	0,120 20
D'après les mesures de M ^{me} Winter [6] et de Johnson, Scholes & Simpson [12]	20	1,522 0	2,520	0,121 0
	100	1,522 5	2,515	0,121 3
	200	1,522 9	2,511	0,121 6
	300	1,523 4	2,505	0,122 0
	400	1,523 8	2,497	0,122 4
	500	1,524 4	2,492	0,122 8
	525	1,524 5	2,490	0,122 9
	550	1,524 6	2,487	0,123 1
	575	1,524 7	2,483	0,123 3
	600	1,524 5	2,479	0,123 5
	625	1,523 6	2,470	0,123 7
	650	1,518 0	2,440	0,124 0
	675	1,515 0	2,420	0,124 6
	700	1,514 7	2,410	0,125 0
	750	1,515 0	2,397	0,125 8
	800	1,515 7	2,387	0,126 4

tivité se traduit par une variation positive, même lorsqu'on a affaire à des verres dont le coefficient thermique de l'indice de réfraction est constamment négatif, comme c'est le cas des verres de borates ou de phosphates. Il semble légitime de supposer aussi, comme nous le verrons par l'étude des verres dont la transformation se produit à une température moins élevée, que l'extrapolation indiquée sur la figure 13 paraît vraisemblable.

B) VERRES SIMPLES ET EXPÉRIMENTAUX. — Le tableau XI donne les résultats de nos calculs concernant les verres simples de silice vitreuse, d'anhydride borique

et d'oxyde de germanium. On remarque que la réfractivité spécifique de la silice vitreuse évolue moins rapidement que celle des verres de silicates, ce qui est attesté par le coefficient φ , égal à $\frac{\Delta R_s}{R_s} \frac{1}{\Delta \theta}$, qui se maintient aux environs de 28.10^{-6} jusque vers 500° , alors que, dans le même intervalle de températures, il passe de 25 à 41.10^{-6} pour un borosilicate.

Pour le verre d'anhydride borique, nous disposons de mesures qui encadrent largement le domaine de transformation de sorte que nous avons pu suivre l'allure plus complète du phénomène (fig. 14). Faible avant le ramollissement du verre, l'évolution thermique de la réfractivité augmente au cours de la transformation et paraît se ralentir ensuite (selon l'extrapolation indiquée en pointillé).

L'évolution thermique de la réfractivité du verre d'oxyde de germanium n'appelle aucune remarque particulière, sinon qu'elle est, comparativement aux verres de silicates, nettement plus importante. Le coefficient φ varie de 47 à 85.10^{-6} avant le passage de la zone de transformation.

Les trois verres expérimentaux dont les résultats figurent au tableau XII ne sont pas des verres simples ; ils peuvent cependant fournir quelques indications complémentaires sur l'allure du phénomène.

Le verre de phosphate complexe possède, comme l'anhydride borique, un

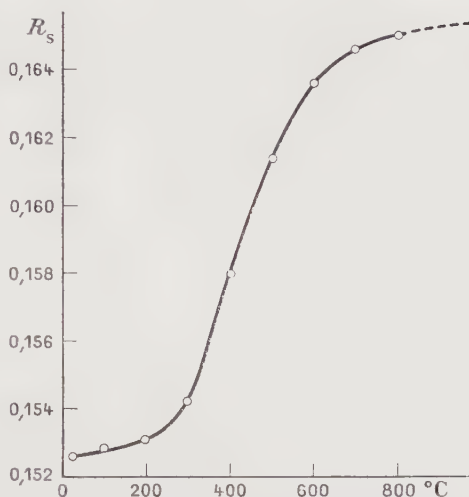


FIG. 14. — Evolution thermique de la réfractivité spécifique de l'anhydride borique vitreux.

TABLEAU XI. — Evolution thermique de la réfractivité des verres simples

θ°	Verre de silice			Verre d'anhydride borique			Verre d'oxyde de germanium		
	R_s	$10^5. \Delta R_s$	$10^6. \varphi$	R_s	$10^5. \Delta R_s$	$10^6. \varphi$	R_s	$10^5. \Delta R_s$	$10^6. \varphi$
20	0,124 34	0		0,152 60	0		0,095 88	0	
100	0,124 61	27	27	0,152 80	20	16	0,096 24	36	47
200	0,124 96	62	28	0,153 10	50	20	0,096 70	82	49
300	0,125 30	96	27	0,154 20	160	70	0,097 27	139	59
400	0,125 64	130	27	0,158 00	540	250	0,097 82	194	57
500	0,125 99	165	28	0,161 40	880	212	0,098 40	252	60
600	0,126 33	199	27	0,163 60	1 100	135	0,099 25	337	85
700	0,126 72	238	31	0,164 60	1 200	61			
800	0,127 14	280	33	0,165 00	1 240	24			
900	0,127 56	321	32						
1 000	0,127 97	363	33						

TABLEAU XII. — *Evolution thermique de la réfractivité de certains verres expérimentaux*

θ	Verre de phosphate complexe			Verre à l'oxyde de plomb			Verre à l'oxyde d'antimoine		
	R_s	$\Delta R_s \cdot 10^5$	$10^6 \cdot \varphi$	R_s	$\Delta R_s \cdot 10^5$	$10^6 \cdot \varphi$	R_s	$\Delta R_s \cdot 10^5$	$10^6 \cdot \varphi$
20	0,117 93	0		0,078 02	0		0,106 10	0	
100	0,118 16	23	25	0,078 27	25	40	0,106 38	28	35
150			34			45	0,106 55	45	34
200	0,118 56	63		0,078 62	60		0,106 74	64	38
250			50			50	0,107 06	96	64
300	0,119 15	122		0,079 00	98				
350	0,119 45	152	51						
400	0,120 00	217	58						

coefficient thermique de l'indice de réfraction toujours négatif. L'étude de sa dilatation, observée seulement jusqu'au ramollissement, montre que sa réfractivité spécifique augmente pourtant avec la température et même que cet accroissement est sensiblement supérieur à celui des verres de silicates.

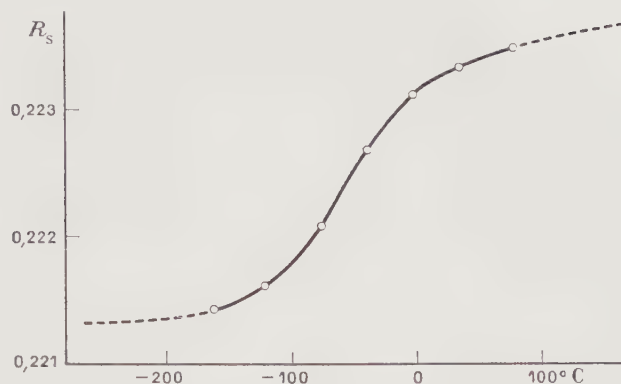
Il n'y a rien de spécial à signaler au sujet des verres à 85 % d'oxyde de plomb et 90 % d'oxyde d'antimoine ; on constate simplement une variation plus importante que celles observées avec les verres à base d'oxyde des éléments légers. Cela était à prévoir puisqu'on a affaire à des verres qui ne sont plus très éloignés de leur ramollissement.

3. **Remarque sur la réfraction spécifique du verre de glycérine.** — Nous terminerons cet examen général des verres en signalant des mesures de dilatation et d'indice de réfraction de la glycérine vitreuse effectuées par Schulz [23], qui confirment en quelque sorte les résultats que nous venons de présenter. L'auteur a voulu vérifier l'exactitude de ses mesures dilatométriques en les contrôlant par des mesures réfractométriques et en s'appuyant, pour cette démonstration, sur l'invariance de la réfraction moléculaire. Il présente un tableau d'après lequel il estime que la réfraction moléculaire P peut être considérée comme constante, mais on observe cependant, sur le tableau qu'il présente, que, de -160 à $+80^\circ\text{C}$, la valeur de P croît systématiquement de 20,37 à 20,56, ce qui correspond à une augmentation de la réfractivité spécifique R_s de 0,221 42 à 0,223 48. Nous avons, en outre, vérifié que ces points se plaçaient remarquablement bien sur une courbe en S analogue à celle que nous avons trouvée pour la variation de la réfractivité du

TABLEAU XIII

θ°	P	R_s	$10^6 \cdot \varphi$
—160	20,37	0,221 42	
—120	20,39	0,221 63	24
—80	20,43	0,222 06	48,5
—40	20,49	0,222 71	73
0	20,525	0,223 10	44
+ 40	20,55	0,223 37	30
+ 80	20,56	0,223 48	12

FIG. 15. — Variation de la réfractivité spécifique de la glycérine.



verre d'anhydride borique à travers le domaine de transformation (fig. 15 et tableau XIII).

4. **Relation entre la viscosité et la réfractivité spécifique.** — La similitude qui existe entre les courbes d'évolution de la réfractivité spécifique des verres d'anhydride borique (fig. 14) et de glycérine (fig. 15) semble pouvoir être généralisée lorsqu'on observe la courbe de la figure 13 relative au verre de borosilicate que nous avons étudié seulement jusqu'à 800°. En effet, cette courbe, et d'ailleurs toutes les courbes de la figure 12, ne sont que des portions de la courbe complète qu'on peut obtenir en suivant le verre de part et d'autre de sa transformation.

L'accroissement de la réfractivité spécifique s'effectuerait donc pour tous les verres d'une manière semblable et nous avons pensé, comme pour la variation du volume spécifique, à rechercher l'influence de la viscosité sur ce phénomène. A cet effet, nous avons utilisé les mesures de viscosité qui ont été effectuées au laboratoire entre 430 et 700° sur le borosilicate B 1463. Ces mesures ont été faites sur un appareil de Chevenard par une méthode [24] qui consiste à comprimer une baguette de verre et à évaluer la déformation visqueuse sous l'action d'un ressort. Nous avons extrapolé ces valeurs vers les basses températures en nous inspirant

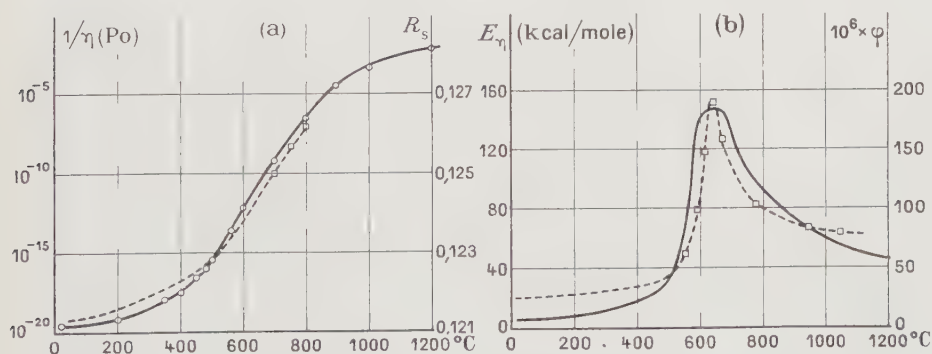


FIG. 16. — a) Réfractivité (---) et fluidité (—) d'un borosilicate ; b) comparaison du coefficient ϕ (---) à l'énergie d'activation (—).

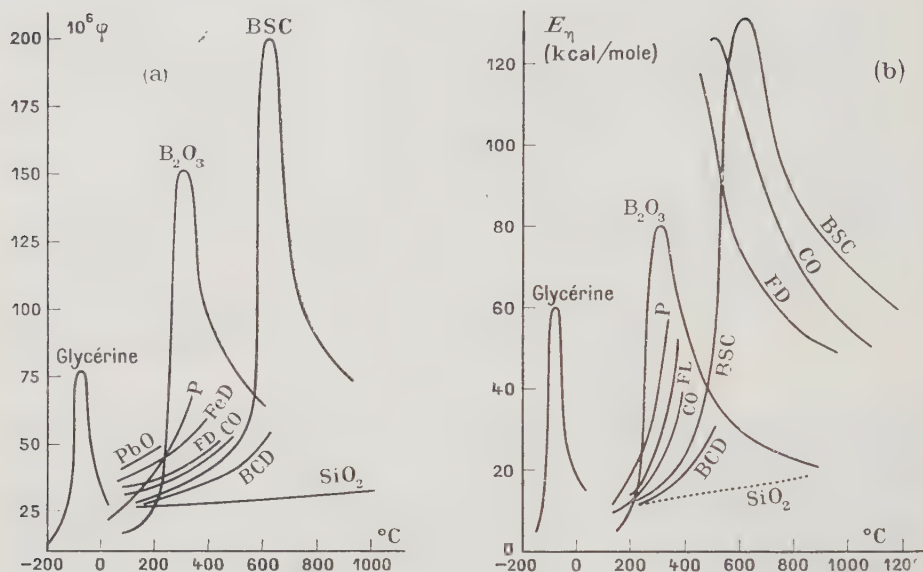


FIG. 17. — a) Variation thermique du coefficient de température de la réfractivité des verres ; b) énergie d'activation de l'écoulement visqueux de certains verres (d'après Seddon).

des travaux de Pearson [25]. La courbe $1/\eta = f(\theta)$ de la figure 16a est tracée à partir de ces valeurs de viscosité et la courbe de l'énergie d'activation de la figure 16b en a été déduite par un calcul approché, selon une méthode approximative empruntée à Seddon [19].

L'observation des figures 16a et 16b montre le rapprochement que l'on peut faire, d'une part, entre la réfractivité R_s et la fluidité $1/\eta$ et, d'autre part, entre l'énergie d'activation E_η de l'écoulement visqueux et le coefficient de température φ de la réfractivité spécifique. La comparaison a été faite non seulement pour le verre de borosilicate, mais pour le verre d'anhydride borique dont la viscosité a été étudiée au laboratoire au-dessous de 300°, par Spaght & Parks [26] dans le domaine de transformation et par Dietzel & Bruckner [27] au-dessus de 400°, et pour le verre de glycérine. L'expérience montre que le maximum de l'énergie d'activation correspond dans tous les cas à des viscosités comprises entre 10^{10} et 10^{11} Po. C'est dans cet intervalle que nous observons aussi le maximum des coefficients β et φ .

D'une manière générale, les valeurs des coefficients φ qui sont présentées dans les tableaux IX, XI à XIII paraissent s'accorder avec les énergies d'activation calculées par Seddon [19] et par nous-même pour différents verres (fig 17). Beaucoup de données manquent pour compléter ce diagramme : en particulier, la viscosité de la silice vitreuse au-dessous de 1 000°. La courbe de E_η que nous indiquons en pointillé est hypothétique, mais étant donné que le domaine de transformation de ce verre est très éloigné de la température ambiante, il nous a paru vraisemblable que E_η soit faible et varie très peu, comme c'est aussi le cas du coefficient φ .

5. **Conclusion.** — L'augmentation avec la température de la réfractivité spécifique de tous les verres, selon une courbe qui a probablement toujours la même allure depuis l'état solide jusqu'à l'état liquide, peut expliquer l'anomalie, couramment observée pour la plupart des verres, d'une évolution thermique positive de l'indice de réfraction. A cet effet, il est commode de considérer que l'évolution thermique de l'indice de réfraction résulte de deux facteurs agissant en sens contraire : d'une part, la diminution de la densité qui tend à abaisser l'indice par écartement des atomes dans le réseau et, d'autre part, l'accroissement de la réfractivité spécifique R_s qui tend au contraire à l'augmenter, en raison de la plus grande polarisabilité électronique des atomes au fur et à mesure que la structure du verre tend vers un état plus dissocié, ce qui se traduit par une réduction de la dimension des agrégats élémentaires, donc par une plus grande susceptibilité de la polarisation des atomes qui composent ces particules. Ceci est à rapprocher de la polarisabilité électrique des verres trempés et recuits [70].

On peut étudier l'influence respective de ces deux facteurs sur l'indice de réfraction en tirant n de la formule de Lorentz & Lorenz ; V étant le volume spécifique, on peut écrire

$$n^2 = \frac{V + 2R}{V - R}.$$

Par différentiation, on obtient

$$2n \, dn = \frac{3V \, dR - 3R \, dV}{(V - R)^2} = \frac{3RV}{(V - R)^2} \left(\frac{dR}{R} - \frac{dV}{V} \right).$$

Or, le premier facteur s'exprime en fonction de n , soit

$$\frac{3RV}{(V - R)^2} = \frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{3}.$$

En prenant les dérivées par rapport à la température, on peut utiliser le coefficient de dilatation cubique $\beta = \frac{1}{V} \frac{dV}{d\theta}$ et le coefficient analogue pour la réfraction

$\varphi = \frac{1}{R} \frac{dR}{d\theta}$ et écrire

$$\frac{dn}{d\theta} = \frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{6n} (\varphi - \beta).$$

Cette formule montre clairement que $dn/d\theta$ est égal, à un facteur de proportionnalité près, à la différence entre le coefficient de température de la réfraction spécifique φ et le coefficient de dilatation cubique β . Il apparaît que $dn/d\theta$ est positif si $\varphi > \beta$, négatif dans le cas contraire. La figure 18 montre trois types différents d'évolution de l'indice selon la disposition respective des deux fonctions φ et β . Dans le premier cas (verre d'anhydride borique) β est toujours supérieur à φ ; $dn/d\theta$ est toujours négatif. Dans le troisième cas (silice vitreuse), c'est le contraire qui se produirait et $dn/d\theta$ serait toujours positif ⁽⁴⁾. Enfin dans les cas intermédiaires (verres courants), les deux courbes sont enchevêtrées ; à chaque point d'intersection, correspond un maximum ou un minimum de la fonction $n = f(\theta)$.

⁽⁴⁾ Cette hypothèse est confirmée par l'observation d'un accroissement de l'indice de réfraction d'échantillons de silice vitreuse trempés vers 1 650°C.

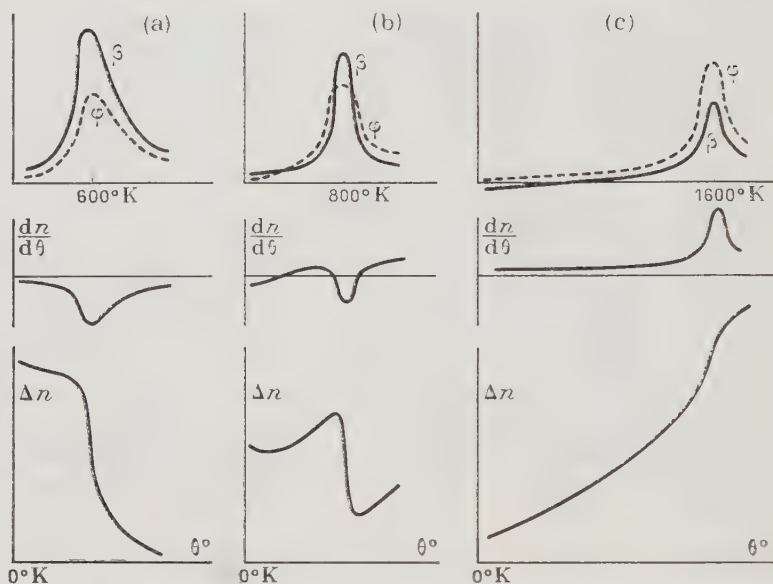


FIG. 18. — Trois types de variation de l'indice de réfraction avec la température : a) verre d'anhydride borique ; b) verre crown ; c) verre de silice.

Ce résultat permet d'interpréter les valeurs disparates du coefficient $\frac{dn}{dT}$ des différents verres, telles qu'elles apparaissent sur la figure 6. C'est que l'indice de réfraction n'est pas une propriété physique fondamentale de la structure. La même énergie d'activation suscite parallèlement deux évolutions comparables :

1° la dilatation par écartement des atomes et la dissociation des agrégats (contrôlée par le coefficient β) ;

2° la susceptibilité croissante de déformation des nuages électroniques par une onde électromagnétique au fur et à mesure que la cohésion des atomes se relâche (contrôlée par le coefficient ϕ).

Or, la variation de l'indice de réfraction ne contrôle que la différence qui existe entre les deux phénomènes.

IV. Action générale de la température sur les propriétés optiques

1. **Généralités.** — Les mêmes considérations qui nous ont conduit à supposer un accroissement de la réfractivité spécifique du verre sous l'action de la chaleur nous laissent prévoir aussi une évolution analogue de l'absorption de la lumière. Car l'absorption des photons par les atomes qui se trouvent sur leur passage peut s'interpréter comme la dégradation de certains photons en énergie mécanique à la suite de la déformation du nuage électronique des atomes rencontrés. Le maximum d'absorption se manifeste d'ailleurs quand il y a résonance entre la fréquence de l'onde électromagnétique et la période de vibration des électrons.

Mais lorsque l'énergie d'activation augmente, le degré d'association des agrégats diminue et le nombre d'électrons susceptibles d'entrer en vibration au passage de

l'onde augmente. Ce phénomène correspond donc, d'une part, à une propagation plus lente de l'onde lumineuse, c'est-à-dire à un accroissement de la réfractivité spécifique et il peut entraîner, d'autre part, un changement de la fréquence de résonance, car l'énergie nécessaire à la vibration des électrons est susceptible de varier lorsqu'elle concerne des agrégats plus dissociés. Si, comme dans le cas des verres, la bande d'absorption se déplace vers les grandes longueurs d'onde, on doit observer, pour une radiation visible, l'accroissement de l'absorption et en même temps de la dispersion qui est dérivée de l'absorption.

Nous parlerons ensuite de l'influence de la température sur les diffusions Rayleigh et Raman.

2. Evolution thermique de l'absorption. — L'augmentation de l'absorption du verre sous l'action de la chaleur est un phénomène connu ; on sait que les verres s'assombrissent plus ou moins lorsqu'on les chauffe : certains, comme les flints très denses qui présentent déjà une coloration jaune à la température ambiante, sont incolores vers -180° , ils deviennent bruns, puis noirs à l'état pâteux. Tous les verres paraissent soumis à cette évolution et l'on pense actuellement que le verre en fusion n'est pas du tout transparent aux radiations visibles (Psychès [28]).

Cependant, les mesures systématiques à ce sujet sont assez anciennes (Gibbs [29], Gibson [30], Grantham [31], Meyer [32]). Les plus récentes concernent une étude publiée en 1941 par Holland & Turner [33] sur la transmission des verres en fonction de la température. C'est à l'aide de leurs résultats que nous avons tracé les courbes du coefficient d'absorption de trois verres optiques en utilisant la raie $4\,358\text{Å}$ qui est suffisamment proche de la bande d'absorption pour donner au phénomène une sensibilité satisfaisante. Conformément aux considérations théoriques, on observe (fig. 19) une augmentation progressive du coefficient d'absorption exprimé par la densité optique au centimètre D/cm , c'est-à-dire le logarithme du rapport I/I_0 de l'intensité transmise (déduction faite des pertes par réflexion) à l'intensité incidente.

Ces données, qui intéressent les températures inférieures au domaine de transformation, ne nous renseignent pas sur le comportement du verre à l'inférieur de cette zone. Nous avons donc complété ces

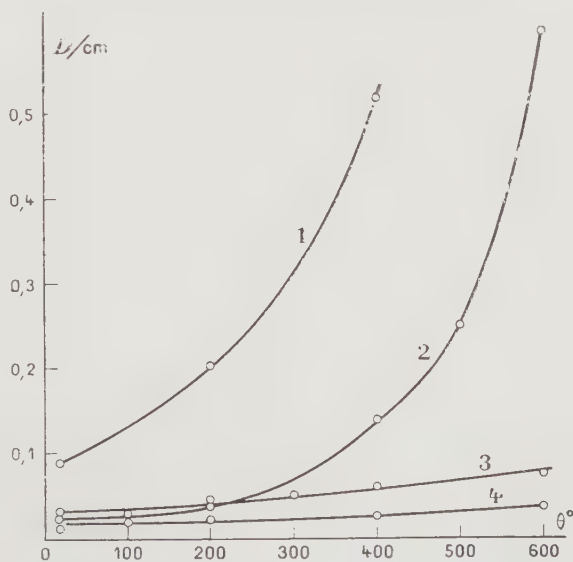


Fig. 19. — Absorption de la radiation $4\,358\text{Å}$ par quatre verres optiques en fonction de la température : 1, flint extra-dense ; 2, verre de phosphate ; 3, baryum crown ; 4, crown.

résultats par l'étude d'un verre au phosphate dont la variation d'indice est négative, mais dont la réfractivité, selon la loi générale, augmente toujours avec la température. Nos mesures apportent la preuve que l'absorption suit aussi cette loi, même pendant la chute rapide de l'indice qui débute à 350°.

Les mesures ont été faites suivant une méthode photographique en comparant les densités de la raie 4 358 Å enregistrées successivement à des températures croissantes, mais pendant des temps rigoureusement égaux, par un spectrographe qui analysait la lumière transmise.

L'observation des courbes de la figure 19 confirme l'accroissement continu de l'absorption au fur et à mesure que la température augmente. Elle montre aussi la tendance à une augmentation brusque du phénomène à l'approche des températures de ramollissement, tendance qui se manifeste seulement ici dans le cas des verres les plus mous : le verre de phosphate qui se ramollit à 395° et le flint extra-dense SF₆ de Schott, étudié par Holland & Turner, dont le ramollissement se produisait sans doute à une température encore inférieure.

3. Evolution thermique de la dispersion. — Profitant du montage que nous avons réalisé pour étudier la variation thermique de l'indice de réfraction pour la radiation 5 461 Å (fig. 1a), nous avons mesuré en même temps les indices pour les raies g (4 358 Å) et pour le doublet jaune d' du mercure (5 780 Å). Nous avons pu ainsi calculer les dispersions partielles $n_g - n_d$ de différents verres en fonction de la température, pour confirmer les données expérimentales relatives à l'absorption.

TABLEAU XIV. — *Evolution thermique de la dispersion partielle $n_g - n_d$ de quelques verres en unités de la cinquième décimale*

θ°	Verre SiO ₂	Verre de phosphate	B S C	C O	B C D	F D	F e D
—195			953			2 131	3 919
—100			955			2 142	3 936
+ 20	730	890	960	983	1 155	2 166	3 966
100	746	895	968	994	1 165	2 191	4 001
150	752	900					4 041
200	755	905	972	1 003	1 185	2 222	4 091
250	766	910					4 141
300	770	920	974	1 013	1 185	2 256	4 171
350	777	930	976	1 019		2 272	
400	780	950	980	1 025	1 195	2 291	
500					1 215		
600					1 220		

Nos résultats sont indiqués dans le tableau XIV à partir duquel nous avons tracé les courbes de la figure 20. En ordonnées, sont portées les différences $\Delta(n_g - n_d)$ qui correspondent à la variation de cette dispersion partielle entre la température ambiante et la température d'observation. L'examen du faisceau de courbes obtenu montre que l'évolution de la dispersion est toujours positive, qu'elle suit une loi approximativement linéaire tant que le verre est loin de son domaine de transformation mais qu'elle amorce une montée plus rapide à l'approche des températures de ramollissement pour les deux verres les plus mous. Le prolonge-

ment des trois courbes relatives aux verres BSC, FD et FeD vers les basses températures est établi à partir du travail de Molby [7] ; il indique bien la tendance que manifeste la dispersion à diminuer avec l'énergie d'activation. Ainsi l'évolution thermique de la dispersion rappelle celle des coefficients β ou ϕ , ce qui est normal puisque la dispersion dérive de l'absorption comme β dérive de la dilatation et ϕ de la réfraction. L'ensemble de ces résultats indiquerait donc une parfaite analogie entre les évolutions de ces trois phénomènes.

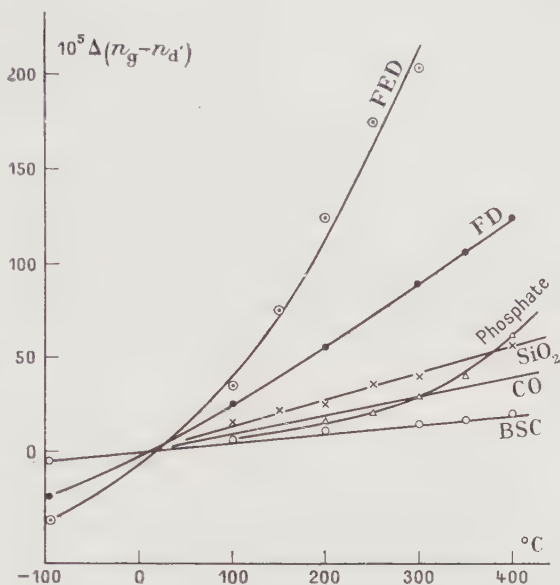


FIG. 20. — Variation thermique de la dispersion partielle $n_g - n_d'$ de quelques verres.

4. Diffusion moléculaire. —

La diffusion moléculaire de la lumière dans le verre ne peut pas s'expliquer uniquement par des fluctuations de densité dues à l'agitation thermique ; en effet, les intensités observées [36] sont en moyenne 100 fois supérieures à ce que prévoit la formule d'Einstein-Smoluchovski [34] selon la théorie thermodynamique. Certains auteurs ont pensé qu'elle serait imputable à de véritables hétérogénéités structurales [35].

Il serait donc intéressant de connaître aussi, en fonction de la température, la variation de cette diffusion Rayleigh qui pourrait nous apporter des renseignements plus directs sur l'état de dissociation de ces hypothétiques agrégats moléculaires.

Cette étude reste à faire, mais nous verrons dans la deuxième partie qu'il est difficile de se prononcer au sujet de l'influence d'un traitement thermique sur la diffusion, comme si elle dépendait de plusieurs facteurs dont les effets arriveraient à se neutraliser.

5. Effet Raman. — Nous terminerons ce chapitre en signalant les essais que nous avons entrepris pour rechercher l'influence de la température sur le spectre Raman d'un flint léger et d'un verre de phosphate. Les spectres diffusés par ces verres, portés à une température qui correspond à une viscosité de 10^{12} Po (soit 475° pour le flint léger et 410° pour le verre de phosphate), ont montré que la bande située aux environs de $1\,000\text{ cm}^{-1}$, déjà très diffuse à 20° , manifestait à ces températures une tendance encore plus marquée à se disperser sur l'échelle des fréquences. Et lorsque nous avons voulu opérer à des températures encore plus élevées pour approcher et même dépasser le maximum de l'énergie d'activation, le verre présentait une absorption et une diffusion générale tellement accrues

qu'il devenait difficile de dire si la bande disparaissait par suite d'une dispersion réelle des fréquences d'oscillation des atomes ou simplement parce qu'elle était affaiblie par l'absorption et noyée dans le fond continu provoqué par une diffusion croissante. Ces résultats demanderaient à être précisés par l'étude du spectre d'absorption infrarouge dans la région de $10\ \mu$.

Nous reviendrons à ce sujet, dans la deuxième partie, en étudiant l'influence d'un traitement thermique sur l'effet Raman. Il est plus facile en effet d'employer cette technique à la température ambiante et, puisque le verre trempé conserve partiellement la structure qu'il possède à chaud, l'observation de la moindre différence entre les spectres de verres trempés et recuits pourra être interprétée comme une variation importante du phénomène à haute température.

Conclusion de la première partie

S'il existe, comme nous l'avons montré, une relation entre l'évolution de la réfractivité et celle de la viscosité, il est probable aussi que la même énergie d'activation E_η de l'écoulement visqueux, dont le maximum se situe vers le milieu du domaine de transformation, pourrait être la cause commune de l'évolution thermique de l'ensemble des propriétés physiques d'un verre.

En effet, de part et d'autre de ce maximum, toutes les propriétés manifestent une tendance plus ou moins rapide à évoluer vers une valeur constante. Cette limite pourrait s'établir peu à peu du côté des basses températures à mesure que le verre devient assimilable à un solide et vers les hautes températures quand il se rapproche graduellement de l'état liquide. Toutefois, ces deux états théoriques ne se réalisent sans doute jamais parfaitement.

DEUXIÈME PARTIE

EFFET D'UN TRAITEMENT THERMIQUE SUR L'ÉVOLUTION
ET LA STABILISATION DES PROPRIÉTÉS DU VERRE

V. Influence de la trempe sur l'évolution thermique de l'indice

1. **Remarques générales.** — Nous avons souligné, au début de notre étude consacrée à l'évolution thermique de l'indice de réfraction, l'importance de la vitesse de chauffe sur le coefficient de température $dn/d\theta$. Cette importance est due, en partie, à l'équilibre thermique qui dépend des dimensions de l'échantillon et de sa conductivité calorifique. Mais nous allons voir qu'elle est due aussi à la transformation permanente du verre lorsque celui-ci n'est pas suffisamment stabilisé. Au cours de la chauffe régulière d'un échantillon trempé, la variation de l'indice de réfraction résulte des deux phénomènes essentiels suivants : la tendance vers l'équilibre thermique et la tendance vers l'équilibre structural. Le premier équilibre peut être atteint assez rapidement si l'échantillon est petit par rapport au volume chauffant, cependant de moins en moins vite à mesure que la température s'élève. Le deuxième équilibre, au contraire, qui exige des temps considérables à la température ambiante, devient pratiquement instantané quand la masse vitreuse se ramollit. Si l'on peut arriver à réduire les effets du premier facteur en diminuant suffisamment la vitesse de chauffe, on risque cependant d'accentuer l'influence du deuxième en accordant au verre un temps plus long pour se recuire.

2. **Expérimentation.** — C'est en tenant compte de ces remarques que nous avons adopté, dans la deuxième partie de ce travail, une vitesse de chauffe plus lente qu'au cours des essais précédents soit 2°/mn au lieu de 4°/mn. Notre étude de l'influence de la trempe sur l'évolution thermique de l'indice de réfraction du verre est limitée au cas du borosilicate courant B 1463 dont nous avons déjà donné la composition (1^{re} partie, § I. 4). Nous avons soumis un même échantillon de ce verre aux traitements thermiques suivants.

Pour commencer, l'échantillon bien recuit, tel qu'il sort de fabrication, a été chauffé à la vitesse de 2°/mn. La variation $\Delta n = f(\theta)$ reproduit celle que nous avons déjà donnée pour ce verre sur la figure 2, du moins jusqu'à 500°, car au delà, dans le domaine de transformation, en opérant à la vitesse de chauffe plus lente, les effets de l'hystérésis structurale sont réduits et la courbe a sur la figure 21a,

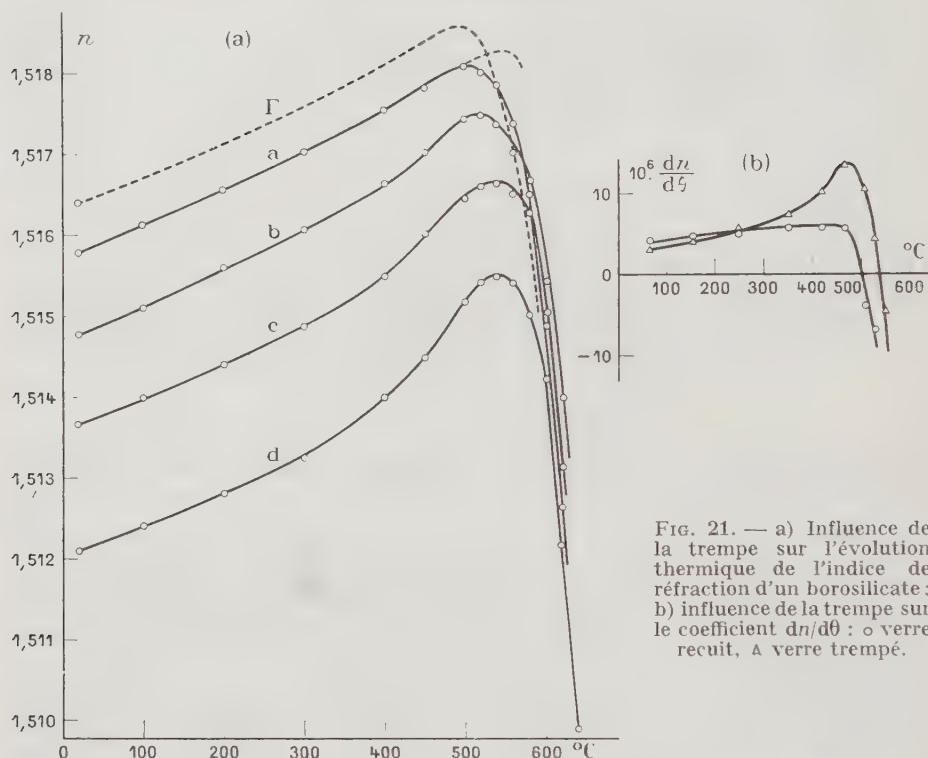


FIG. 21. — a) Influence de la trempe sur l'évolution thermique de l'indice de réfraction d'un borosilicate : b) influence de la trempe sur le coefficient $dn/d\theta$: $\circ$ verre recuit, Δ verre trempé.

au lieu de suivre le pointillé, se rapproche d'une courbe limite Γ , indiquée en trait discontinu et dont nous parlerons plus loin.

La courbe b se rapporte à ce même échantillon qui a été maintenu pendant 2 h à 580 $^{\circ}$, puis laissé dans le four après en avoir brusquement coupé l'alimentation.

La courbe c représente l'évolution thermique de l'indice de réfraction de ce verre que nous avons trempé de la même manière, mais à la température de 600 $^{\circ}$. Enfin, la dernière courbe d correspond à une trempe plus énergique : le verre a été maintenu pendant 1/2 h à 620 $^{\circ}$ et brusquement refroidi en le sortant du four.

3. Discussion des résultats. — Ces différentes courbes présentent une concavité, dirigée vers le haut du graphique, qui est d'autant plus marquée qu'on a affaire à un état vitreux plus trempé. Le tableau XV donne les valeurs exactes des coefficients $dn/d\theta$ dont on notera la grande sensibilité au traitement thermique. Alors qu'entre 20 et 100 $^{\circ}$, ils paraissent peu influencés par l'état de trempe, aux températures plus élevées, ces divers coefficients sont de plus en plus différents et à 450 $^{\circ}$ par exemple, le coefficient $dn/d\theta$ est 2 fois plus grand pour un verre trempé que pour un verre recuit. La figure 21b donne l'allure des différentes variations de ce coefficient $dn/d\theta$ en fonction du traitement thermique.

Tout se passe comme si la courbe d tendait à se rapprocher de la courbe a et l'on peut supposer qu'en laissant agir le facteur-temps, elle se rapprocherait

TABLEAU XV. — Influence de la trempe sur l'évolution thermique de l'indice d'un borosilicate

θ°	a) Bon recuit			b) Recuit moyen			c) Légère trempe			d) Forte trempe		
	n	Δn 10^5	$dn/d\theta$ $10^{60}/C$	n	Δn 10^5	$dn/d\theta$ $10^{60}/C$	n	Δn 10^5	$dn/d\theta$ $10^{60}/C$	n	Δn 10^5	$dn/d\theta$ $10^{60}/C$
20	1,515 80	0		1,514 79	0		1,513 68	0		1,512 10	0	
100	1,516 13	33	4,1	1,515 12	33	4,1	1,511 01	33	4	1,512 42	32	3,9
200	1,516 58	78	4,5	1,515 60	77	4,4	1,514 44	76	4,3	1,512 84	74	4,2
300	1,517 05	125	4,7	1,516 08	125	4,7	1,514 90	122	4,6	1,513 29	119	4,5
400	1,517 58	178	5,3	1,516 61	181	5,6	1,515 53	185	6,3	1,514 01	191	7,2
450	1,517 84	204	5,2	1,517 04	225	8,8	1,515 99	231	9,2	1,514 51	241	10
500	1,518 10	230	5,2	1,517 47	268	8,6	1,516 15	277	9,2	1,515 19	309	13,6
520	1,518 02	222	4	1,517 51	272	2	1,516 60	292	7,5	1,515 40	330	10,5
540	1,517 88	208	7	1,517 10	261	5,5	1,516 67	299	3,5	1,515 49	339	4,5
560	1,517 40	160	24	1,517 05	226	17,5	1,516 52	284	7,5	1,515 40	330	4,5
580	1,516 68	88	36	1,516 51	172	27	1,516 06	238	23	1,515 02	292	19
600	1,514 88	92	90	1,515 42	63	54	1,515 02	134	52	1,511 20	210	41
620	1,512 64	316	112				1,513 13	45	45	1,512 19	9	100
640	1,508 78	72	193							1,509 00	120	55

de la courbe limite Γ tracée en trait discontinu sur la figure 21a et qui correspondrait à l'évolution thermique du verre stabilisé. L'existence de cette courbe a été mise en évidence dans le domaine de transformation grâce à la méthode dite « méthode des boucles » formées par les cycles d'hystérésis au cours de chauffés et refroidissements successifs effectués dans cette région de températures (Lebedeff [37], M^{me} Winter [6]). La portion de cette courbe située au-dessous du domaine de transformation est plus difficile à définir ; en principe, elle correspond à l'évolution thermique d'un échantillon parfaitement stabilisé à la température ambiante, c'est-à-dire, en pratique, d'un échantillon qui a été finement recuit. Nous l'avons obtenue en refroidissant le verre très lentement à partir de 500° lorsqu'après l'avoir maintenu une quinzaine de jours à cette température, nous étions certain que l'échantillon avait atteint son indice de réfraction maximum. On observe que l'allure de la variation $\Delta n = f(\theta)$ jusqu'à 500° se rapproche systématiquement de la ligne droite quand le verre se trouve dans un état de plus en plus stabilisé.

On remarque, en outre, un léger déplacement du maximum vers les hautes températures lorsqu'on a affaire à un verre de plus en plus trempé. Ce déplacement est observé dans deux cas :

1° quand on opère à vitesse de chauffe constante avec des échantillons de plus en plus trempés (comme c'est ici le cas). Il s'agit d'un retard à l'équilibre structural :

2° quand on procède pour un même verre à des vitesses de chauffe de plus en plus grandes (retard à l'équilibre thermique).

Tous ces résultats s'expliquent aisément en considérant qu'au cours d'une chauffe lente et régulière, le verre a davantage la possibilité d'évoluer vers la stabilisation à l'approche des températures de recuit et ceci d'autant plus vite qu'il se trouve plus éloigné de son équilibre.

VI. Influence de la trempe sur la dilatation

1. **Généralités.** — L'action de la trempe sur la dilatation du verre a fait l'objet d'études fort poussées et nous rappellerons les aspects essentiels de la question en effectuant seulement la comparaison des deux échantillons de borosilicate désignés au chapitre précédent par les lettres a et d c'est-à-dire le verre bien recuit et le même verre assez fortement trempé. Cette étude particulière a d'ailleurs été entreprise pour déterminer ensuite l'action de la trempe sur la réfractivité spécifique. Il faut donc avant tout que la densité déduite de la dilatation corresponde exactement à l'indice de réfraction mesuré à la même température, c'est-à-dire que les deux conditions suivantes soient satisfaites :

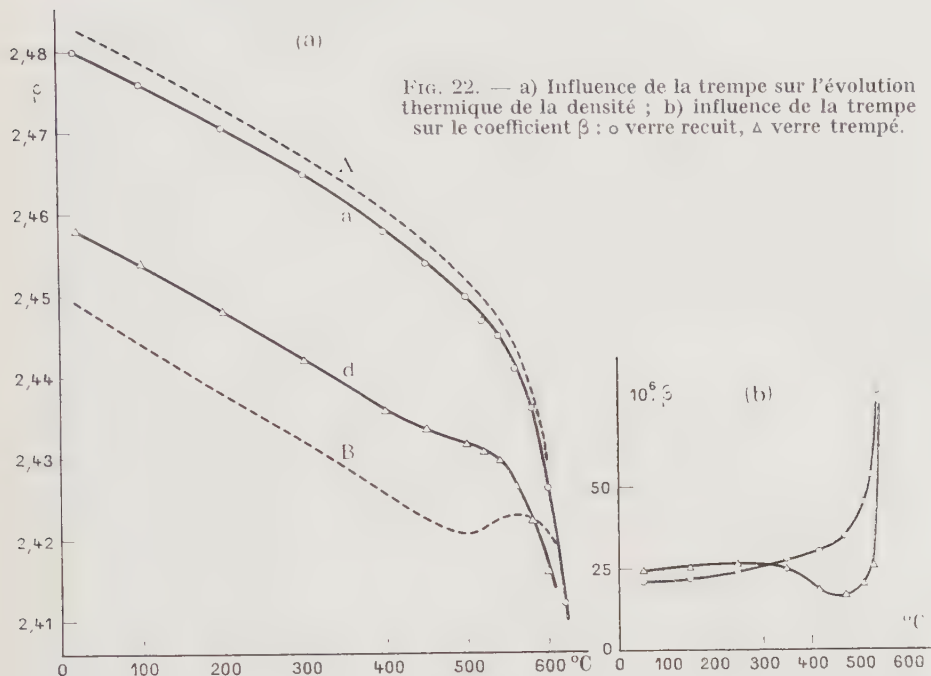
1° Les vitesses de chauffe doivent être assez lentes pour éviter un retard dans l'équilibre thermique de l'échantillon (fig. 1a) au cours des mesures réfractométriques, par rapport à celui des échantillons utilisés au dilatomètre (fig. 8). (Ceci paraît être réalisé pour une vitesse de 2°/mn.)

2° Les vitesses de chauffe doivent être absolument identiques dans les deux séries de mesures. Cette condition a pu être assez bien satisfaite grâce au dispositif de régulation monté sur le dilatomètre.

2. **Expérimentation.** — Avant de mesurer les allongements relatifs de l'échantillon trempé, il fallait connaître sa densité au début de l'expérience. Cette détermination précise a été faite en tenant compte de la valeur de l'indice de réfraction du verre trempé, en admettant, comme l'a montré Ritland [21], qu'il existe une relation de proportionnalité entre les variations Δn de l'indice et les variations $\Delta \rho$ de la densité, ces deux grandeurs étant mesurées à 20°. Le coefficient que nous avons déduit du diagramme de Ritland et qui se rapporte à des borosilicates courants, serait tel que $\Delta \rho = 5,8 \Delta n$. Cette affirmation repose sur des mesures variées, en particulier, sur celles de Kreidl & Weidel [38] et le résultat que nous en tirons est encore approximatif, mais il est certainement beaucoup plus exact que celui que nous aurions pu obtenir par une mesure volumétrique.

Comme entre les deux échantillons a et d existe la différence $\Delta n = 1,5158 - 1,5121 = 37 \cdot 10^{-4}$, on doit avoir $\Delta \rho = 5,8 \Delta n \simeq 22 \cdot 10^{-3}$, ce qui conduit à la valeur initiale $\rho' = 2,458$ de la densité de l'échantillon trempé.

3. **Résultats.** — Nous redonnons dans le tableau XVI les valeurs qui ont été déjà mesurées pour la dilatation du verre recuit (l'allongement, le coefficient de dilatation et la densité) jusqu'à 500°, mais nous les avons complétées au delà de cette température, en allant jusqu'à l'affaissement de l'échantillon, qui commence à 580°. (Il est alors difficile au dilatomètre de compter plus de 10 anneaux par intervalle de 20° et la précision de la mesure laisse déjà fort à désirer.) Enfin les nombres que nous indiquons entre 580 et 640° (marqués d'un astérisque) ne sont que des extrapolations assez arbitraires, basées sur l'hypothèse que vers 650°, au maximum de l'énergie d'activation, le verre trempé se confond avec le verre recuit. Toutes ces grandeurs sont indiquées pour faciliter la comparaison au verre



trempe dont nous avons porté en regard les caractéristiques de dilatation correspondantes. On remarque aussitôt que le coefficient de dilatation β n'est pas le même au cours de deux chauffes, qui ont pourtant été exécutées à la même vitesse ; au début de l'opération, c'est-à-dire jusqu'à 300° environ, le verre trempé se dilate sensiblement plus que le verre recuit ; la différence ne dépasse pas toutefois 6 %. Mais ensuite, lorsqu'on approche de la zone de transformation, le con-

TABLEAU XVI. — Dilatation comparée entre verre recuit et verre trempé

θ°	Verre recuit a			Verre trempé d		
	$10^4 \Delta\rho/\rho$	$10^6 \beta$	ρ	$10^4 \Delta\rho/\rho$	$10^6 \beta$	ρ
20	0		2,480	0		2,458
100	5,6	21	2,475 8	5,9	22,2	2,453 6
200	13,1	22,5	2,470 3	13,7	23,4	2,447 9
300	21	23,7	2,464 4	21,7	24	2,442 1
400	30,3	27,9	2,457 6	30,2	25,5	2,435 9
450	35,3	30	2,454 0	33,3	18,6	2,433 6
500	41,1	34,8	2,449 7	36,1	16,8	2,431 6
520	44,1	45	2,447 6	37,4	19,8	2,430 7
540	47,1	54	2,445 0	39,1	26,4	2,429 5
560	53	79,5	2,441 1	43,3	63	2,426 4
580	60,2*	108	2,436 0*	48,8*	79,5	2,422 5*
600	74*	207*	2,426 1*	57,4*	129*	2,416 4*
620	94*	300*	2,412*	75,6*	270*	2,402 5*
640	125*	365*	2,39*	100*	360*	2,386 5*

* Nombre obtenu par extrapolation.

traire se produit : la densité du verre trempé manifeste rapidement une tendance à s'élever pour rattraper celle du verre recuit. Tous ces résultats sont représentés sur la figure 22a (courbe a et d) où sont tracées en pointillé les courbes $\rho = f(\theta)$ qui correspondraient approximativement aux cas extrêmes du recuit fin (courbe A) et de la trempe maximum (courbe B). Dans ce dernier cas, on peut observer en effet une certaine contraction avant le passage par le domaine de transformation au moment où le verre acquiert la possibilité d'évoluer plus vite vers son état le plus stable.

Si nous considérons maintenant la figure 22b où sont représentées les variations générales de β en fonction du traitement thermique, nous remarquons aussitôt qu'elles sont en quelque sorte opposées à celles que nous avons signalées (fig. 21b) pour les variations de $dn/d\theta$. Cette analogie nous autorise à répéter pour la dilatation ce que nous avons observé pour l'indice de réfraction à propos du déplacement du maximum apparent des courbes $n = f(\theta)$ lorsqu'on opère selon divers traitements thermiques. C'est pourquoi les valeurs données habituellement pour le point de ramollissement dilatométrique n'ont de signification que si les conditions de la mesure sont parfaitement déterminées.

VII. Influence de la trempe sur l'évolution thermique de la réfractivité

1. **Généralités.** — Nous venons de voir que l'action de la trempe sur l'évolution thermique de l'indice d'une part et de la densité d'autre part se traduisait dans les deux cas sur les figures 21a et 22a par une translation vers le bas de la courbe relative à l'échantillon recuit et, en même temps, par une déformation plus ou moins accentuée de cette courbe dans la partie qui précède son raccord à la première. Ces deux phénomènes concomitants indiquent simplement que le verre brusquement refroidi est figé dans un arrangement atomique moins dense que le verre obtenu par lent refroidissement.

Or on sait que la réfraction spécifique rend compte de la susceptibilité de polarisation électronique et l'accroissement de cette polarisation sous l'action de la température peut être dû à une diminution du degré d'association des agrégats moléculaires. Bien qu'il s'agisse là d'un phénomène global, il est certain que le comportement de la réfractivité peut nous renseigner sur le degré d'association d'un verre en fonction de son traitement thermique.

2. **Recherches antérieures.** — Les différents auteurs qui, à notre connaissance, ont étudié l'effet d'un traitement thermique sur la réfractivité du verre, ont opéré à température ambiante sur les échantillons refroidis plus ou moins rapidement. Joos [39], en 1946, avait déjà constaté une augmentation de la réfractivité moléculaire du verre trempé par rapport à celle du verre recuit et M^{me} Winter [40] rechercha plus tard l'influence de la trempe sur les réfractions atomiques partielles propres aux divers éléments qui entrent dans la composition d'un verre.

Kreidl & Weidel [38] ont calculé la réfraction spécifique d'un borosilicate B 1764 après divers traitements thermiques effectués à des températures comprises à l'intérieur du domaine de transformation ; leurs résultats montrent aussi que la réfraction spécifique s'accroît quand la température de trempe est plus élevée. Ritland [21] a repris leurs mesures et il établit une relation de proportionnalité

entre les variations Δn de l'indice et les variations $\Delta \rho$ de la densité. Il n'en conclut pas cependant que l'augmentation de réfractivité corresponde sûrement à un véritable accroissement des polarisabilités électroniques.

Jacobs, Stevels & Waterman [41] ont appliqué récemment la méthode d'analyse statistique graphique à la détermination de la réfraction spécifique de certains verres des systèmes binaires SiO_2 - Na_2O et SiO_2 - K_2O dont l'indice et la densité étaient mesurés à température ambiante après diverses stabilisations de leur valeur à l'intérieur du domaine de transformation. Ils en ont conclu que l'indice et la densité variaient, mais que la réfraction spécifique, selon Lorentz & Lorenz, demeurait constante dans cet intervalle. Au sujet de cette invariance, nous remarquerons que les auteurs ont parfois sous-estimé leurs mesures et qu'un écart systématique pouvant atteindre 0,2 % a été mis en évidence en calculant la réfractivité avec 5 décimales au lieu de 4. Il n'y a pas lieu de négliger cet écart, si l'on considère que les indices et densités sont mesurés à 10^{-4} près.

Ainsi la réfraction spécifique n'est pas tout à fait indépendante du traitement thermique; elle augmente légèrement avec la température à partir de laquelle le verre a été trempé.

3. **Cas du borosilicate B 1463.** — L'étude dynamique de la variation de l'indice de réfraction et de la densité du borosilicate B 1463 que nous avons faite, après divers traitements thermiques, confirme parfaitement les résultats révélés jusqu'alors par des méthodes statiques. Les valeurs de la réfraction spécifique R_s et du coefficient thermique $\varphi = (\Delta R_s/R_s)(1/\Delta\theta)$, obtenues pour ce verre, sont portées sur le tableau XVII auquel correspondent les courbes des figures 23 a et b. Le tableau XVII indique une augmentation à peu près constante de la réfraction spécifique du verre trempé égale à environ 0,3 % par rapport à celle du verre recuit.

La figure 23a montre la disposition relative des deux courbes d'évolution de la réfractivité spécifique : l'une obtenue pour un verre recuit (échantillon a) et l'autre pour un verre trempé (échantillon d). La première est toujours au-dessous de la seconde, à laquelle elle se raccorde sans doute à la température de 650° quand

TABLEAU XVII. — Réfractivités comparées de verres recuit et trempé

θ	Verre recuit			Verre trempé		
	R_s	$10^5 \Delta R_s$	$10^6 \varphi$	R_s	$10^5 \Delta R_s$	$10^6 \varphi$
20	0,121 75	0		0,122 09	0	
100	0,122 00	25	26	0,122 37	28	28
200	0,122 35	60	28	0,122 74	65	30
300	0,129 74	99	32	0,123 13	104	33
400	0,123 19	144	37	0,123 58	149	37
450	0,123 42	167	38	0,123 80	171	36
500	0,123 67	192	40	0,124 03	194	38
520	0,123 78	203	42	0,124 13	204	40
540	0,123 88	213	43	0,124 23	214	40
560	0,124 00	225	47	0,124 33	224	41
580	0,124 11	236	50	0,124 44	235	42
600	0,124 26	251	61	0,124 62	253	61
620	0,124 53	278	100	0,124 88	279	68
640	0,124 92	317	160	0,125 11	302	95

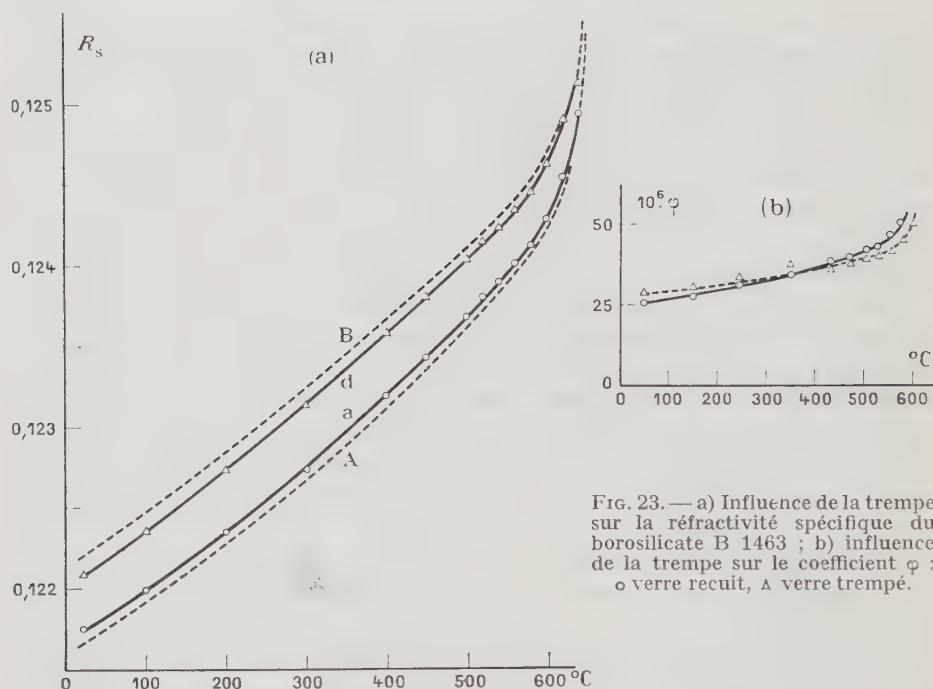


FIG. 23. — a) Influence de la trempe sur la réfractivité spécifique du borosilicate B 1463 ; b) influence de la trempe sur le coefficient φ : o verre recuit, A verre trempé.

la transformation est suffisamment rapide. A titre d'indication, nous avons tracé en pointillé sur le même graphique, les courbes A et B qui correspondraient aux états extrêmes de recuit fin et de trempe maximum tels que nous les avons déjà considérés aux chapitres précédents.

4. Discussion et interprétation. — Cette étude, effectuée sur un seul verre, ne nous permet pas de généraliser les résultats, mais elle indique dans le cas d'un verre de borosilicate que l'effet du traitement thermique est beaucoup moins marqué sur la réfraction spécifique que sur le volume spécifique. En effet, à un volume plus grand, correspond une structure plus désordonnée, tandis qu'à une réfractivité plus élevée répondent des agrégats moléculaires plus petits.

Il apparaît en outre, sur la figure 23a que les deux courbes a et d ont une allure absolument identique ; la courbe d relative au verre trempé ne présente pas d'anomalie au voisinage des températures de recuit comme en présentent les courbes d'évolution de l'indice ou de la densité lorsqu'on a affaire à un verre trempé (fig. 21a et 22a). Ce résultat est encore plus évident si l'on compare les dérivées de ces fonctions c'est-à-dire $dn/d\theta$, β et φ (fig. 21b, 22b et 23b). En effet, le coefficient φ du verre trempé ne varie que de $\pm 10\%$ par rapport à la valeur qu'il possède dans le verre recuit.

Cela confirmerait le fait que la réfractivité est plus directement dépendante de la viscosité que le volume spécifique. En effet la dilatation ou la contraction d'un verre sous l'action de certaines forces dépend de la viscosité et, quand cette dernière est déjà stabilisée au millième de sa valeur d'équilibre, nous verrons

(chap. IX) que le volume n'est encore stabilisé qu'au centième environ de sa valeur limite. C'est ce retard à la variation de volume que traduisent les anomalies du coefficient de dilatation suivant les vitesses de chauffe ou de refroidissement auxquelles le verre est soumis. Si la réfractivité subit moins ces irrégularités, c'est peut-être parce qu'elle contrôle la déformabilité des nuages électroniques et que ce phénomène dépend surtout de la dimension et de la mobilité des agrégats moléculaires. L'indice de réfraction, qui dépend à la fois du volume et de la polarisabilité électronique, porte donc le reflet des anomalies de la dilatation.

Enfin, si la réfractivité spécifique dépend de la viscosité, comme nous l'avons indiqué au chapitre III, il est à prévoir une viscosité plus grande pour le verre recuit que pour le verre trempé. C'est ce qu'a vérifié Lillie [42] sur des fibres de verre fraîchement étirées et maintenues à température constante dans la zone de recuisson. Il serait intéressant de pouvoir vérifier aussi à température ambiante cette propriété physique du verre trempé.

VIII. Influence du traitement thermique sur d'autres propriétés optiques

1. **Généralités.** — Les propriétés physiques qui servent au calcul de la réfraction spécifique (indice et densité), présentent surtout l'avantage de pouvoir être mesurées avec une précision supérieure à 1/1 000. Mais il est certain que d'autres propriétés optiques comme l'absorption et la diffusion, qui dépendent en quelque sorte de la réfractivité, devraient varier aussi selon l'état de trempé du verre. Le verre trempé devrait donc conserver une absorption et une diffusion sensiblement supérieures à celles du verre recuit.

2. **Absorption et dispersion.** — La précision des mesures photométriques de l'absorption dans le visible ne permet pas de mettre en évidence une différence aussi faible, surtout lorsqu'il s'agit de verres transparents. Ce n'est qu'au voisinage d'une bande d'absorption que ce phénomène acquiert une certaine importance, c'est-à-dire pour les verres colorés [43] ou bien en ce qui concerne la transparence des verres « blancs » à l'ultraviolet. Mais l'influence du traitement thermique sur la dispersion peut être décelée par un réfractomètre assurant la cinquième décimale de l'indice. C'est ce qu'a fait Florinskaia [44] qui a trouvé que la dispersion $\Delta n_g - \Delta n_e$ d'un flint en fonction de la température de trempé présente des variations simultanées, mais de sens contraire à celles de l'indice de réfraction. Elle a observé un minimum de dispersion vers 400° qui correspond au maximum d'indice que présentent habituellement les verres mal recuits avant

TABLEAU XVIII

Verre		n_g	n_d'	$n_g - n_d'$
B S C	recuit	1,524 45	1,514 85	0,009 60
	trempé	1,520 47	1,510 79	0,009 68
B C D	recuit	1,602 40	1,590 85	0,011 55
	trempé	1,595 72	1,584 02	0,011 70

de traverser le domaine de transformation. Si l'on compare, comme nous l'avons fait, un échantillon bien recuit à un échantillon sévèrement trempé, on observe les valeurs extrêmes de la dispersion dont l'écart atteint son maximum avec les borosilicates et les baryum-crowns (tableau XVIII).

On vérifie que le verre trempé possède une dispersion plus élevée que le verre recuit, ce qui concorde avec une réfraction spécifique plus grande (si son indice de réfraction est plus bas, c'est que son volume spécifique reste relativement plus grand que la réfraction spécifique).

3. Diffusion moléculaire. — On n'a pas fait, à notre connaissance, l'étude en fonction de la température, de la diffusion moléculaire de la lumière par un verre. Si l'on suppose, d'après la formule théorique, une évolution en fonction du carré de la réfractivité, il faut s'attendre à trouver comme précédemment dans un verre trempé, une réminiscence de la structure existant à chaud, c'est-à-dire ici une augmentation par rapport au verre recuit de l'intensité de la lumière diffusée. Cette différence serait alors de l'ordre de $1/100$ et, lorsque nous avons essayé de la déceler à l'aide d'un diffusiomètre visuel [45] dont la précision maximum était aussi de l'ordre de $1/100$, il était peu probable que nous puissions donner un résultat avec certitude. Cependant Levine [46] signale une variation de l'intensité de diffusion de l'ordre de 3 à 4 % pendant le recuit des verres flints et il montre que cette variation est simultanée avec celle de la dispersion observée par Florinskaia [44]. Mais récemment Maurer [47] aurait entrepris des mesures photométriques de la diffusion moléculaire dans les verres et ses résultats confirmeraient les précédents dans le cas d'un baryum-flint, ils l'infirmeraient dans le cas d'un flint ordinaire et avec d'autres verres (B C L, B C D et F L) cet auteur n'aurait pu déceler aucune différence.

4. Effet Raman. — Les propriétés physiques dont nous venons de parler ne sont pas des variables sensibles lorsqu'on les applique à l'étude des états structuraux, parce qu'elles donnent uniquement une idée de l'état moyen de la matière. Pour pénétrer plus intimement dans la structure comparée des verres recuits et trempés, il faut employer un mode d'investigation qui soit réellement à l'échelle des formations atomiques. C'est ce qui fut tenté, sans grand succès, par l'utilisation des diagrammes de von Laue et par la diffraction des électrons. L'effet Raman constitue aussi un mode d'investigation approprié, en ce sens qu'il permet d'estimer la dispersion des fréquences d'oscillation des atomes, c'est-à-dire la dispersion des valeurs des distances interatomiques. L'étendue d'une bande Raman dépend en grande partie des accidents de structure. Plus il y a d'irrégularités locales, plus la bande est floue et mal définie. Or c'est précisément ce que montrent les spectres Raman des verres trempés, avec plus de netteté d'ailleurs que les spectres pris à haute température (chap. IV).

Notre étude [48] a porté sur trois verres : le borosilicate B 1463, le baryum crown dense B 9060 et le flint léger B 4863. Pour déceler ces faibles différences d'intensité, il était très important d'avoir des spectres rigoureusement reproductibles. Le spectre de l'échantillon trempé était donc pris exactement dans les mêmes conditions que celui du verre recuit (même plaque, même durée de pose, etc.). Les figures 24 reproduisent les microdensitogrammes des spectres obtenus

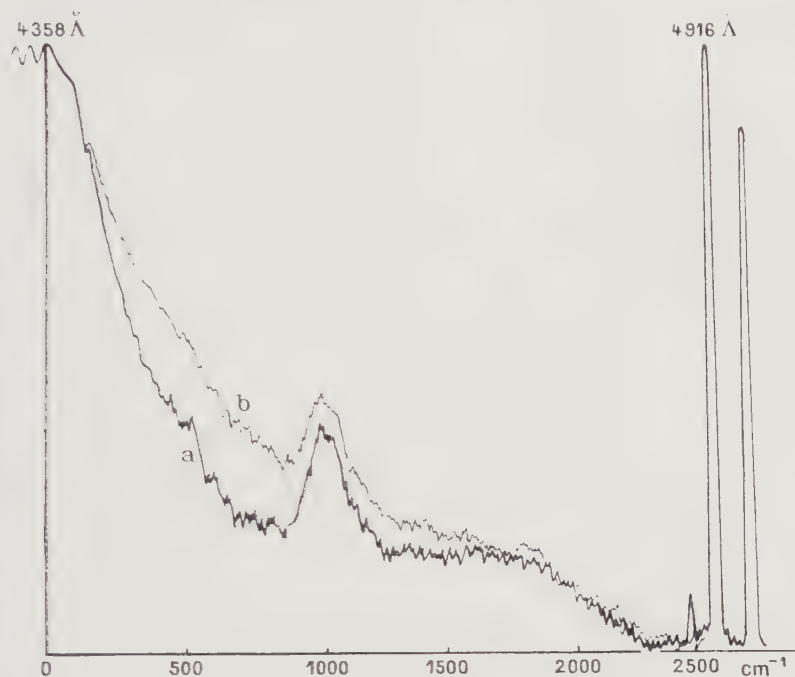


FIG. 24 a. — Spectres Raman comparés d'un flint recuit (courbe a) et d'un flint trempé (courbe b).

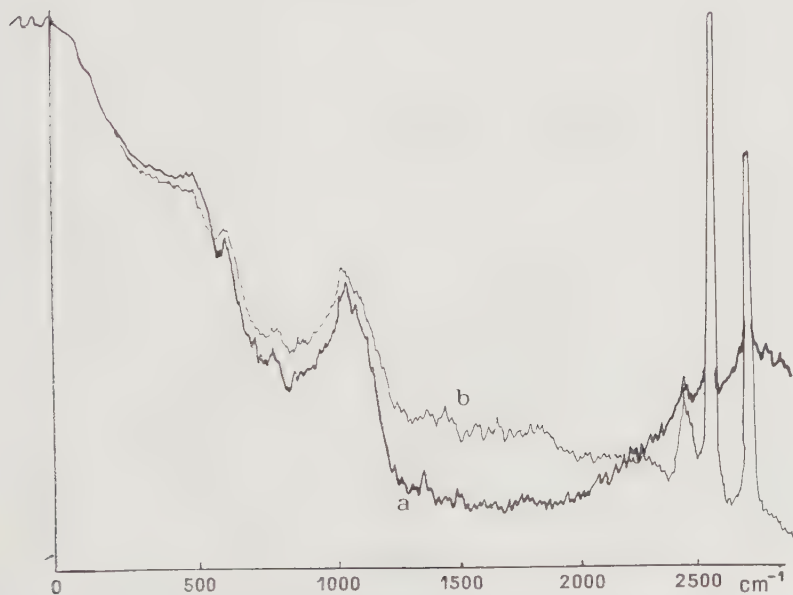


FIG. 24 b. — Spectres Raman comparés d'un borosilicate recuit (courbe a) et d'un borosilicate trempé (courbe b).

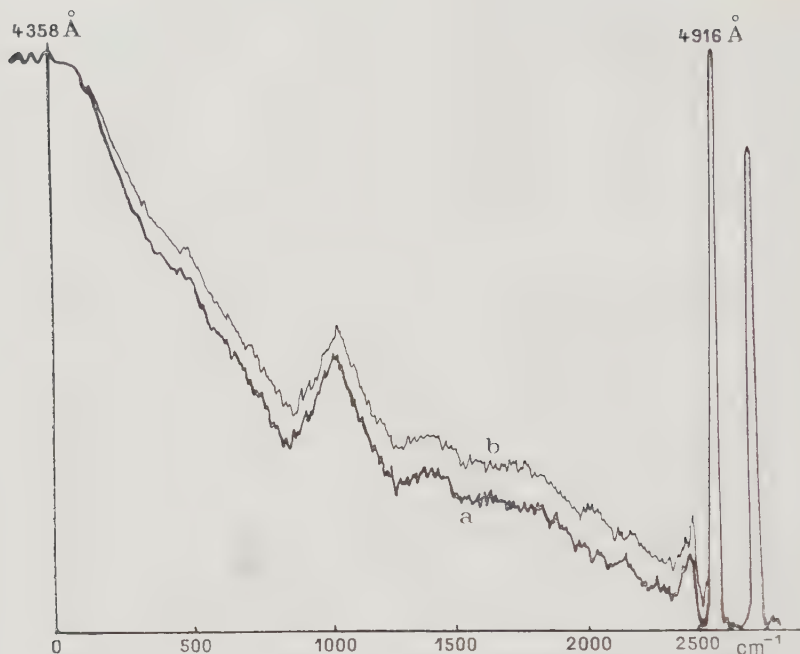


FIG. 24 c. — Spectres Raman comparés d'un baryum crown dense recuit (courbe a) et d'un baryum crown dense trempé (courbe b).

avec ces trois verres, chacun ayant subi deux traitements thermiques différents. Nous observons dans chaque cas sous l'influence de la trempé, une faible diminution du contraste des bandes et une légère augmentation de la diffusion générale (sans doute imputable à l'accroissement de la diffusion moléculaire signalée plus haut). Avec le borosilicate, nous constatons en outre la disparition d'une large bande qui aurait son maximum vers $3\,000\text{ cm}^{-1}$.

Cependant ces résultats demeurent purement qualitatifs, car étant donnée la complexité des facteurs qui interviennent dans le calcul de l'intensité vraie d'une raie Raman à partir de la mesure d'une densité photographique, on ne saurait donner aucun chiffre significatif lorsqu'il s'agit d'apprécier une aussi faible variation de l'élargissement de la bande des fréquences.

On constate simplement que cet essai apporte une confirmation supplémentaire au fait que le verre trempé conserve une partie des propriétés qu'il possédait à haute température et l'on peut ajouter que ce changement correspond à une variation structurale très faible mais véritable : on peut penser qu'il existe dans le verre trempé une structure moins régulière que dans le verre recuit. Nous verrons maintenant, dans les chapitres suivants, dans quelles conditions ces irrégularités peuvent s'atténuer avec le temps.

IX. Etude de la stabilisation des verres

1. **Remarques générales.** — La stabilisation d'un verre se ramène au problème plus général de l'étude de l'évolution de ses propriétés physiques à température

constante. On observe que toutes les caractéristiques d'un verre manifestent une tendance à se rapprocher asymptotiquement d'une valeur limite. Tout se passe comme si un verre tendait plus ou moins rapidement, selon la température à laquelle il est maintenu, vers une structure plus ordonnée. L'analyse détaillée de ce phénomène a sollicité, depuis une vingtaine d'années, de nombreuses recherches. L'état structural a été repéré soit par l'indice de réfraction (M^{me} Winter [49], McMaster [50], Collyer [51], soit par la densité (Tool [52], Daragan [53], Condon [67]). Ces divers auteurs ont suivi la stabilisation de la caractéristique envisagée par deux procédés différents : soit en opérant directement à chaud, soit par une méthode dite de « stéréotypage » qui consiste à figer la structure existant à haute température par une trempe brutale toujours identique à elle-même.

Nous avons repris cette étude en utilisant ces deux méthodes pour suivre à température constante l'évolution de l'indice de réfraction d'un borosilicate et d'un flint léger. Nous l'avons comparée ensuite à celle de la densité pour rechercher comment s'effectue la stabilisation de la réfraction spécifique.

Dans le cas du borosilicate où les deux méthodes ont été employées, l'expérience a montré, pour l'ensemble de nos mesures effectuées au-dessous de 560°, que l'erreur systématique introduite par le procédé de stéréotypage n'altérerait pas l'allure du phénomène. Les limites de variation d'indice ne sont pas les mêmes quand le « réseau » reste dilaté au moment de la mesure, mais les vitesses d'évolution sont tout à fait identiques. Ceci prouve que, dans l'évolution structurale complète, le temps de stabilisation ne concerne que la variation irréversible du réseau.

Nous avons vu au chapitre V qu'il existe pour tout verre une courbe d'évolution Γ qui correspond à la stabilisation (ou pseudo-stabilisation) structurale de la masse vitreuse. Nous nous proposons maintenant de suivre, par les variations de l'indice, l'allure du processus à diverses températures en commençant par les températures élevées du domaine de transformation, où cette stabilisation est très rapide, et en descendant peu à peu jusqu'à la température ambiante, où elle s'étend sur plusieurs siècles.

2. Méthode expérimentale. — Pour la mesure directe de l'indice de réfraction à chaud, nous opérons toujours avec le dispositif de la figure 1a, mais en utilisant simultanément deux prismes de petites dimensions superposés l'un au-dessus de l'autre (fig. 25). Ces deux prismes ont une forme absolument identique et adhèrent par leur grande base. L'un de ces prismes est un échantillon finement recuit, l'autre a subi une trempe sévère. Par exemple, l'échantillon de borosilicate présente, à la température ambiante, un abaissement de l'indice de 40 à 50 unités de la quatrième décimale par rapport au recuit fin et l'échantillon de flint une diminution de 20 à 25 unités de la quatrième décimale par rapport à l'indice de recuit maximum. Ces deux échantillons accolés, dont l'indice a été mesuré à 20° au réfractomètre de Pulfrich, sont placés dans le four de façon qu'il soit possible d'observer simultanément

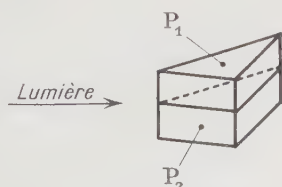


FIG. 25. — P₁, prisme recuit ;
P₂, prisme trempé.

au micromètre les faisceaux dédoublés par chacun des prismes.

Le système des deux prismes est ensuite porté rapidement à la température du traitement envisagé. Quand cette température est atteinte depuis une dizaine de minutes ⁽⁵⁾, on estime que l'équilibre thermique est réalisé à l'intérieur des petits prismes et l'on mesure directement la différence $n_{\infty} - n$ entre l'indice n_{∞} du verre recuit et l'indice n du verre en voie de stabilisation. On vérifie en même temps l'invariance de n_{∞} , indice de l'échantillon recuit pour les températures au-dessous de la limite inférieure du domaine de transformation. Il est facile ainsi de déterminer la loi d'évolution de l'indice jusqu'à la stabilisation apparente, c'est-à-dire quand on arrive à la limite de sensibilité du dispositif optique qui correspond à $\Delta n = 10^{-5}$ environ. Toutefois cette stabilisation définitive exige une durée de traitement de plus en plus longue lorsqu'on descend l'échelle des températures et, au-dessous de 480° pour le borosilicate et 350° pour le flint (quand la durée de traitement est de l'ordre de 1 000 h), il devient difficile pratiquement de suivre l'évolution jusqu'à son terme.

Nous supposons une variation de la forme

$$n = n_0 + A (1 - e^{-Bt}),$$

avec $A = n_{\infty} - n_0$, n_0 étant l'indice initial.

Afin de mieux mettre en évidence cette hypothétique variation logarithmique, les courbes d'évolution de l'indice sont tracées en coordonnées semi-logarithmiques, où le temps est porté en abscisse, tandis qu'on a porté en ordonnées les logarithmes des quantités $n_{\infty} - n$, n_{∞} étant, à 10^{-5} près, l'indice d'équilibre du verre à la température envisagée, tel qu'il apparaît sur la courbe limite T tracée en trait discontinu sur la figure 21a. Dans ces conditions, le diagramme

$$n_{\infty} - n = A e^{-Bt}$$

devrait correspondre à une droite de pente $-B$.

3. Résultats. — L'étude de la stabilisation à température constante a été entreprise méthodiquement sur le borosilicate B 1463. Ce verre a été traité aux températures suivantes : 560°, 540°, 520°, 510°, 500°, 490°, 480°, 400°, 350°.

L'état initial de la trempe est repéré par l'indice de réfraction mesuré avant le traitement.

Les résultats de nos mesures sont rassemblés au tableau XIX où nous indiquons, à divers intervalles de temps, l'indice de réfraction n et la différence $n_{\infty} - n$ par rapport à l'indice maximum n_{∞} correspondant au verre stabilisé. Si l'équation de stabilisation pouvait s'écrire $n_{\infty} - n = A \exp(-Bt)$ la courbe représentant le processus serait une droite en coordonnées semi-logarithmiques. Or, le graphique $\log(n_{\infty} - n)$ en fonction du temps t (fig. 26) montre aussitôt que la variation n'est pas logarithmique, mais qu'elle se rapproche de cette allure (droites sur le graphique) au bout d'un certain temps d'évolution. Nous avons indiqué par la courbe L en trait discontinu la limite au delà de laquelle on peut admettre que l'évolution est devenue logarithmique. Ainsi ce diagramme nous

⁽⁵⁾ Le volume des échantillons est suffisamment faible pour que l'équilibre soit atteint aussi rapidement.

TABLEAU NIN

560°, $n_\infty = 1,51712$				540°, $n_\infty = 1,51789$				530°, $n_\infty = 1,51811$				520°, $n_\infty = 1,51838$				510°, $n_\infty = 1,51852$			
t	n	$(\frac{n_\infty - n}{10^5})$		t	n	$(\frac{n_\infty - n}{10^5})$		t	n	$(\frac{n_\infty - n}{10^5})$		t	n	$(\frac{n_\infty - n}{10^5})$		t	n	$(\frac{n_\infty - n}{10^5})$	
0	1,51452	260		0	1,51438	351		0	1,51429	382		0	1,51430	408		0	1,51421	431	
0h20m	1,51621	91		1	1,51641	148		2	1,51661	150		2	1,51598	240		5	1,51652	200	
1	1,51680	32		2	1,51690	99		10	1,51730	81		5	1,51666	172		10	1,51697	155	
1 30	1,51701	11		6	1,51759	30		17	1,51762	49		9	1,51707	131		24	1,51744	108	
2	1,51708	4		10	1,51779	10		24	1,51781	30		24	1,51770	68		30	1,51761	91	
2 30	1,51709	3		20	1,51788	1		28	1,51792	19		34	1,51798	40		48	1,51799	53	
4	1,51710	2										48	1,51818	20		72	1,51820	32	
5	1,51711	1										60	1,51823	15		96	1,51832	20	
6	1,51712											72	1,51828	10		115	1,51840	12	
8	1,51712											90	1,51833	5		170	1,51848	4	
												110	1,51836	2					
$\bar{\tau} = 6$ h				$\bar{\tau} = 20$ h				$\bar{\tau} = 70$ h				$\bar{\tau} = 130$ h				$\bar{\tau} = 230$ h			
500°, $n_\infty = 1,51860$				490°, $n_\infty = 1,51860$				480°, $n_\infty = 1,51856$				400°, $n_\infty = 1,51812$				350°, $n_\infty = 1,51786$			
t	n	$(\frac{n_\infty - n}{10^5})$		t	n	$(\frac{n_\infty - n}{10^5})$		t	n	$(\frac{n_\infty - n}{10^5})$		t	n	$(\frac{n_\infty - n}{10^5})$		t	n	$(\frac{n_\infty - n}{10^5})$	
0	1,51409	451		0	1,51402	458		0	1,51396	460		0	1,51360	452		0	1,51334	452	
6	1,51632	228		8	1,51579	281		10	1,51518	338		24	1,51365	447		24	1,51335	451	
10	1,51679	181		24	1,51670	190		24	1,51576	280		48	1,51369	443		48	1,51336	450	
24	1,51730	130		48	1,51718	142		48	1,51656	200		72	1,51373	439		72	1,51338	448	
48	1,51762	98		72	1,51750	110		72	1,51691	165		96	1,51376	436		96	1,51339	447	
72	1,51789	71						96	1,51708	148		120	1,51379	433		120	1,51340	446	
96	1,51808	52						120	1,51733	123						144	1,51341	445	
120	1,51820	40						168	1,51758	98									
145	1,51830	30						332	1,51814	42									
168	1,51835	25						432	1,51830	26									
216	1,51847	13						496	1,51838	18									
252	1,51852	8						604	1,51844	12									
270	1,51854	6						760	1,51848	8									
320	1,51856	4						905	1,51854	2									
360	1,51858	2																	
$\bar{\tau} = 420$ h				$\bar{\tau} = 650$ h				$\bar{\tau} = 1000$ h				$\bar{\tau} = 15000$ h				$\bar{\tau} = 40000$ h			

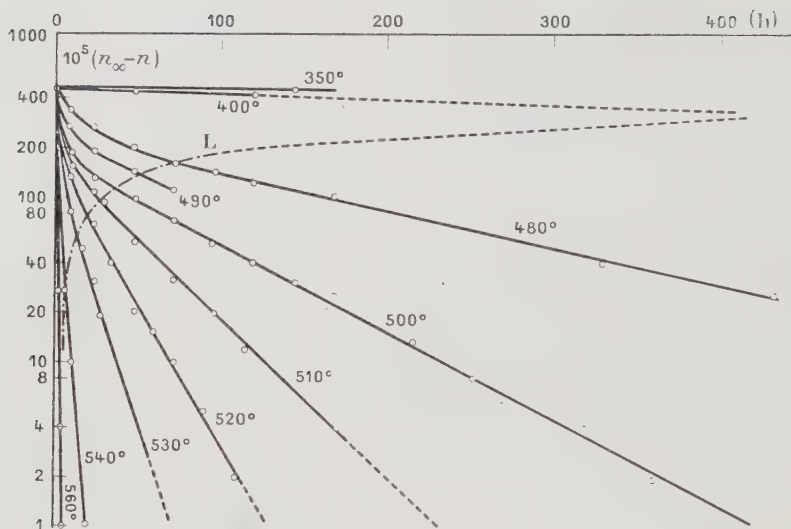


FIG. 26. — Stabilisation de l'indice de réfraction d'un borosilicate.

permet d'évaluer les temps de stabilisation $\bar{\tau}$ de l'indice, à 10^{-5} près, dans la mesure où l'on peut raisonnablement admettre un prolongement linéaire des courbes envisagées, c'est-à-dire pour des températures supérieures à 480° . Au-dessous de 480° , il est à prévoir que les courbes continuent pour des temps très longs à s'incurver vers le haut du graphique. La courbe limite L, empiriquement extrapolée, indique qu'il faut à 400° attendre plusieurs centaines d'heures pour pouvoir observer une variation de pente de la courbe $\log(n_\infty - n)$ en fonction du temps. A la précision de nos mesures, il est donc extrêmement difficile d'évaluer correctement la pente limite de ces courbes qui sont pratiquement des droites. Les nombres que nous donnons pour les temps de stabilisation $\bar{\tau}$ à 400° et à 350° sont donc plutôt des estimations arbitraires calculées d'après l'allure probable des courbes (tableau XIX).

Pour compléter cette étude de la stabilisation aux basses températures, il y a lieu de rappeler ici l'expérience faite par M^{me} Winter [49] sur un borosilicate analogue au nôtre. Un plateau de ce verre avait été fortement trempé et abandonné pendant 15 mois à la température ambiante. Une évolution appréciable de l'indice a pu être mise en évidence qui, par une extrapolation sur une fonction purement logarithmique, conduisait à admettre une évolution complète en une cinquantaine d'années. Comme cette extrapolation portait sur le début de l'évolution, on peut prévoir, après ce que nous venons de dire, qu'elle n'est sans doute pas conforme à la réalité et que le temps de stabilisation doit être considérablement plus long.

Les mesures relatives au flint léger B 6843 sont rassemblées sur le tableau XX. Elles concernent les températures de traitement 400° , 390° , 380° , 370° et 360° . Elles ont été faites à température ambiante après une trempe sévère portant sur de petits échantillons de $2 \times 5 \times 5$ mm. Les résultats sont analogues à ceux

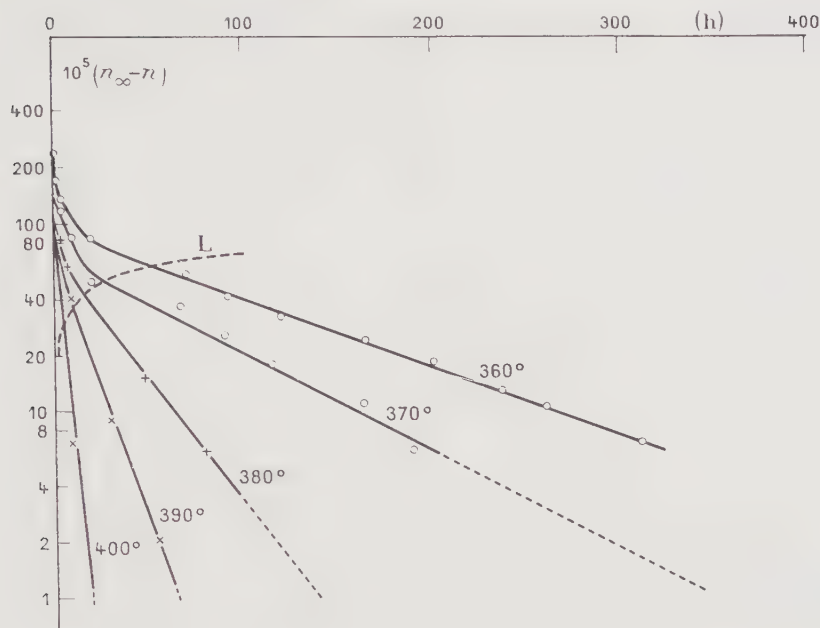


Fig. 27. — Stabilisation de l'indice de réfraction d'un flint léger.

apportés par le borosilicate précédent. Etant donné que les flints sont moins sensibles au traitement thermique, les quantités $n_\infty - n$ sont plus faibles et l'on peut remarquer ainsi que l'incurvation des courbes (fig. 27) du diagramme

TABLEAU XX. — Stabilisation de l'indice d'un flint léger

400° $n_\infty = 1,57115$			390° $n_\infty = 1,57130$			380° $n_\infty = 1,57155$			370° $n_\infty = 1,57170$			360° $n_\infty = 1,57173$		
t	n	$10^5 \left(\frac{n - n_\infty}{n_\infty} \right)$	t	n	$10^5 \left(\frac{n - n_\infty}{n_\infty} \right)$	t	n	$10^5 \left(\frac{n - n_\infty}{n_\infty} \right)$	t	n	$10^5 \left(\frac{n - n_\infty}{n_\infty} \right)$	t	n	$10^5 \left(\frac{n - n_\infty}{n_\infty} \right)$
0	1,569 58	157	0	1,569 44	186	0	1,569 95	175	0	1,569 95	175	0	1,569 58	215
2	1,570 70	45	2	1,570 30	100	3	1,570 72	83	10	1,570 81	89	1	1,570 17	156
7	1,571 02	13	4	1,570 72	58	8	1,570 95	60	20	1,571 21	49	3	1,570 35	138
10	1,571 08	7	10	1,570 91	40	48	1,571 40	15	67	1,571 33	37	20	1,570 89	84
15	1,571 15	0	30	1,571 21	9	80	1,571 49	6	91	1,571 45	25	70	1,571 19	54
			55	1,571 28	2	120	1,571 55	0	115	1,571 52	18	92	1,571 32	41
									163	1,571 59	11	120	1,571 41	32
									189	1,571 64	6	164	1,571 50	23
									220	1,571 70	0	200	1,571 55	18
												236	1,571 61	12
												260	1,571 63	10
												310	1,571 66	7
$\bar{\tau} = 18 \text{ h}$			$\bar{\tau} = 70 \text{ h}$			$\bar{\tau} = 180 \text{ h}$			$\bar{\tau} = 340 \text{ h}$			$\bar{\tau} = 550 \text{ h}$		

$\log (n_{\infty} - n)$ en fonction du temps est aussi moins marquée pour un flint que pour un borosilicate. Mais, dans l'ensemble, le phénomène de stabilisation apparaît semblable pour les deux sortes de verres. Sur la figure 27, nous avons aussi tracé en trait discontinu une courbe limite L à partir de laquelle l'évolution devient pratiquement logarithmique. Les temps de stabilisation de l'indice sont extrapolés jusqu'à 10^{-5} près. Remarquons aussi que cette méthode de mesure à froid est moins précise que l'autre ; les points expérimentaux sont davantage dispersés sur le diagramme.

4. **Discussion.** — L'étude de la stabilisation du verre que nous venons de faire, en repérant les états structuraux successifs par l'indice de réfraction, est sans doute la méthode la mieux adaptée à nos conditions expérimentales mais, étant donné que l'indice n'est pas une caractéristique physique fondamentale de la structure, on peut se demander s'il ne serait pas plus conforme à la nature du phénomène de suivre le processus de stabilisation sur la réfraction spécifique, ce qui éliminerait les effets de variation de volume. Car si, au cours de la stabilisation, la diminution du volume spécifique tend à augmenter l'indice de réfraction, celle de la réfractivité spécifique tend au contraire à l'abaisser, de telle sorte que l'augmentation résultante de l'indice n'est pas aussi forte que si elle se produisait simplement sous l'action de la contraction. C'est ce qu'exprime la formule suivante dérivée de la relation de Lorentz & Lorenz (chap. III),

$$\frac{6 n \, dn}{(n^2 - 1) (n^2 + 2)} = \frac{dR}{R} - \frac{dV}{V},$$

qui peut s'écrire, en faisant apparaître la densité,

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{6 n \, \Delta n}{(n^2 - 1) (n^2 + 2)} - \frac{\Delta \rho}{\rho}.$$

TABLEAU XXI. — Stabilisation de la densité d'un crown (d'après Daragan)

530°, $\rho_{\infty} = 2,523 \, 2$			510°, $\rho_{\infty} = 2,526 \, 4$			500°, $\rho_{\infty} = 2,527 \, 5$			490°, $\rho_{\infty} = 2,527 \, 8$		
t	ρ	$10^4 \left(\frac{\rho}{\rho_{\infty}} - 1 \right)$	t	ρ	$10^4 \left(\frac{\rho}{\rho_{\infty}} - 1 \right)$	t	ρ	$10^4 \left(\frac{\rho}{\rho_{\infty}} - 1 \right)$	t	ρ	$10^4 \left(\frac{\rho}{\rho_{\infty}} - 1 \right)$
0h 5m	2,519 0	42	0h 5m	2,518 6	78	0h 5m	2,518 2	93	0h 5m	2,517 6	102
1 40	2,522 0	12	1 40	2,521 8	46	1 40	2,521 5	60	1 40	2,521 0	68
5	2,523 1	1	5	2,523 2	32	5	2,522 8	47	5	2,522 5	53
10	2,522 9	3	10	2,524 1	23	25	2,524 9	26	20	2,524 3	35
			15	2,524 4	20	50	2,525 7	18	35	2,525 0	28
			25	2,524 8	16	75	2,525 9	16	80	2,525 8	20
			34	2,525 0	14	101	2,526 3	12	180	2,526 4	14
			48	2,525 2	12	150	2,526 9	6	250	2,526 9	9
			69	2,525 7	7	196	2,526 9	6	360	2,527 2	6
			94	2,526 0	4	270	2,527 1	4	420	2,527 3	5
			119	2,526 4	0	360	2,527 5	0	495	2,527 4	4
			144	2,526 1	3	435	2,527 4	1	610	2,527 8	0
			160	2,525 9	5						
$\bar{\tau} = 60 \, \text{h}$			$\bar{\tau} = 240 \, \text{h}$			$\bar{\tau} = 430 \, \text{h}$			$\bar{\tau} = 800 \, \text{h}$		

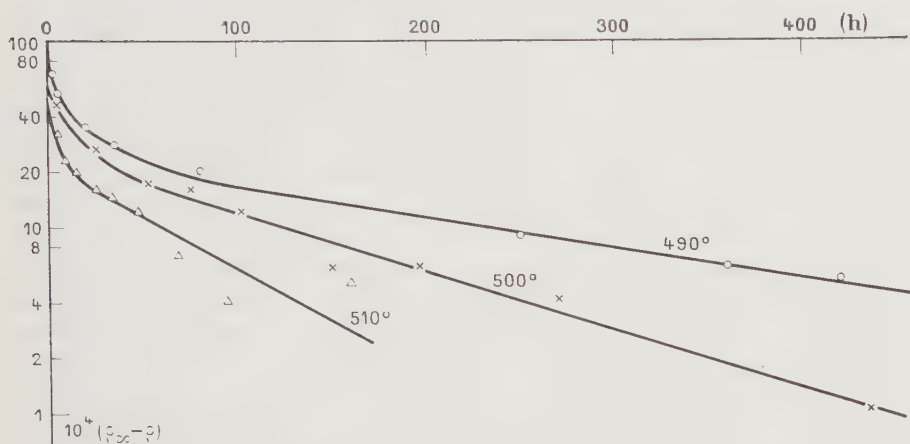


FIG. 28. — Stabilisation de la densité d'un crown : o 490°, x 500°, Δ 510°.

Or, nous avons déjà signalé (chap. IV) que Ritland [21] avait trouvé une relation de proportionnalité entre les variations Δn de l'indice et les variations $\Delta \rho$ de la densité quand ces deux quantités sont mesurées à la température ambiante après divers traitements thermiques effectués dans le domaine de transformation, de telle sorte qu'elles atteignent toutes les deux leur valeur d'équilibre après des temps identiques.

C'est ce que nous avons vérifié en reprenant les valeurs mesurées par Daragan [53] et en portant sur un diagramme en coordonnées semi-logarithmiques $\log (\rho_{\infty} - \rho)$ en fonction du temps t . Nous appelons ρ_{∞} les valeurs de la densité d'équilibre « pratique » données par l'auteur lui-même. Les temps τ de stabilisation de la densité à 10^{-4} près sont indiqués sur le tableau XXI d'après l'extrapolation des courbes de la figure 28.

En admettant donc ce parallélisme complet entre Δn et $\Delta \rho$, on a par exemple pour un verre où $n = 1,52$ et $\rho = 2,5$, le rapport $\Delta \rho / \Delta n = 5,8$, ce qui conduit à la relation suivante :

$$\Delta R = R \left[\frac{6n}{(n^2 - 1)(n^2 + 2)} - \frac{5,8}{\rho} \right] \Delta n \simeq -0,095 \Delta n.$$

Autrement dit, l'évolution de la réfraction spécifique se fait selon la même loi que celle de l'indice, bien qu'étant de sens contraire.

Cette déduction, établie à partir de mesures effectuées par « stéréotypage », demande cependant à être confirmée par une étude parallèle de l'évolution de l'indice de réfraction et de la densité d'une même verre mesurés directement à chaud.

X. Variation de la viscosité à température constante

1. **Remarques générales.** — Nous avons vu au chapitre précédent que les diagrammes de stabilisation, aussi bien de l'indice que de densité, tendaient vers

des exponentielles négatives au bout d'un temps suffisamment long. Mme Winter [49] avait déjà observé ce fait et elle avait attribué la perturbation, qui se manifeste toujours au début de l'évolution, à une éventuelle variation de la viscosité dans ce domaine. Cette remarque avait été faite aussi par Seddon [54] qui avait constaté un phénomène similaire dans son étude sur les lentes modifications de la résistivité du verre au cours du recuit. En effet, à une fonction logarithmique simple doit correspondre une vitesse de relaxation constante et dans une loi de stabilisation de la variable x exprimée par $x_{\infty} - x = A \exp(-Bt)$, où x_{∞} représente la limite vers laquelle tend asymptotiquement cette variable, le coefficient B est constant. Or B est, par définition, inversement proportionnel au temps de relaxation, c'est-à-dire d'une certaine manière à la viscosité. Autrement dit, prendre B constant, c'est admettre a priori que la viscosité demeure constante tout au long de l'évolution.

Or, c'est un fait établi que la viscosité augmente à mesure que le verre s'organise (on pourrait dire qu'il se tasse ou qu'il se « polymérise ») et elle se stabilise comme les caractéristiques que nous venons d'étudier. Cette variation de la viscosité est d'ailleurs relativement plus importante que celle de l'indice ou de la densité ; sa valeur initiale peut être, par exemple, multipliée par un facteur 10 ou 20, alors que le volume moléculaire ne se réduit guère que du centième de sa valeur au cours d'une transformation complète jusqu'à l'équilibre.

2. Résultats expérimentaux. — N'ayant pas entrepris nous-même de mesures de ce genre, c'est à Lillie [42, 55] que nous allons emprunter les principales données expérimentales à ce sujet. Cet auteur a étudié la stabilisation de la viscosité de deux verres par la méthode qui consiste à suivre l'élongation d'une fibre de verre sous l'action d'une charge.

En maintenant un verre à 453°, Lillie [42] a trouvé que la viscosité variait avec le temps de 1.2 à 30.10¹⁵ Po selon une fonction presque linéaire qui faisait suite à une légère perturbation au début de l'évolution. La même expérience faite à 471° révélait une incurvation un peu plus marquée à l'origine des temps pour une variation de 1 à 40.10¹⁴ Po. Mais, comme on ne sait pas dans quel état se

TABLEAU XXII. — Stabilisation de la viscosité à 486,7° (d'après Lillie)

t	$\log \eta$	η (Po)	$\eta_{\infty} - \eta$ (Po)	$\log (\eta_{\infty} - \eta)$
0h	14,05	1,1.10 ¹⁴	11,5.10 ¹⁴	15,06
1	14,25	1,8	10,8	15,03
2	14,40	2,5	10,1	15,00
3	14,50	3,2	9,4	14,95
5	14,68	4,8	7,8	14,88
8h30m	14,82	6,6	6,0	14,79
13 30	14,90	8,0	4,6	14,65
23	15,0	10,0	2,6	14,4
33	15,06	11,5	1,1	14,0
64	15,09	12,5	0,1	13,0
90 *	15,10	12,6		
120 *	15,10	12,6		

* Valeurs extrapolées.

trouvait le verre à l'origine, on peut penser que le départ de l'expérience correspond à une évolution déjà avancée vers la stabilisation et que Lillie ne considérait qu'une portion de la courbe complète, d'autant plus que les temps d'expérimentation étaient aux environs d'une centaine d'heures.

Au cours d'une expérience plus précise, Lillie [55] a maintenu un verre de borosilicate à 486,7° pendant une centaine d'heures. Après 60 h, la viscosité a atteint sa valeur maximum (viscosité limite η_∞). En construisant pour la viscosité un diagramme de stabilisation (fig. 29) analogue à celui que nous avons établi au chapitre précédent pour l'indice de réfraction, c'est-à-dire $\log(\eta_\infty - \eta)$ en fonction du temps, nous avons constaté que la viscosité η se rap-

proche de sa valeur limite η_∞ selon une fonction exponentielle décroissante (droite sur le diagramme car $\log(\eta_\infty - \eta) = \text{Cte} - Kt$) [tableau XXII].

Plus tard, Dale & Stanworth [56], en comparant la stabilisation de la viscosité de deux borosilicates à celle d'un crown sodocalcique, ont trouvé des temps de stabilisation beaucoup plus longs pour les premiers que pour le second. Ils donnent, pour les deux borosilicates, les courbes d'évolution temporelle du logarithme de la viscosité à diverses températures comprises entre 500 et 650°. L'allure de ces courbes, en dépit d'irrégularités facilement imputables à des erreurs de mesure, suggère en général l'existence d'une évolution vers une limite atteinte asymptotiquement mais, étant donnée l'évolution rapide des propriétés dans ce domaine de températures où le processus s'effectue en quelques heures, la vérification de l'existence d'une loi exponentielle du temps y est moins facile qu'au cours d'expériences qui durent plusieurs jours comme celles de Lillie qui étaient faites aux températures de recuisson. Pourtant la méthode graphique appliquée plus haut au verre stabilisé à 486,7° a été reprise pour deux températures d'un borosilicate de Dale & Stanworth et les points marqués sur le graphique (fig. 29) montrent qu'il s'agit bien d'une variation analogue.

3. Discussion. — Les mesures précises de variation de la viscosité à température constante présentent de grosses difficultés ; elles sont rares et l'on conçoit que l'allure de ce phénomène soit discutée. Certains auteurs, comme Ritland [57], pensaient qu'il pouvait s'agir d'une fonction linéaire présentant une anomalie à l'origine, due à des tensions et à des effets élastiques différés. Isard & Douglas [59] ont montré que la partie initiale linéaire correspondait aux régions où la loi

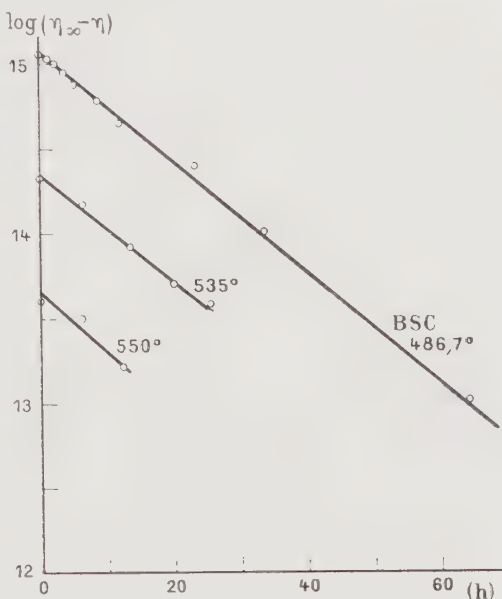


FIG. 29. — Diagramme de stabilisation de la viscosité (d'après Lillie et Stanworth).

d'Adams & Williamson [60] est valable. Or, Lillie a obtenu la stabilisation de la viscosité à 486,7°C de deux manières : en partant d'un échantillon déjà stabilisé à une température plus basse, donc ayant une viscosité supérieure à celle de l'équilibre, et en partant d'un échantillon récemment trempé dont la viscosité était inférieure à celle de l'équilibre. L'expérience a montré que les deux viscosités évoluaient vers une limite commune. En attendant de nouvelles données expérimentales, nous admettrons en première approximation que l'évolution de la viscosité du verre trempé vers la stabilisation se fait selon une loi exponentielle telle que

$$\eta_{\infty} - \eta = H e^{-Kt}, \text{ soit } \text{Log} (\eta_{\infty} - \eta) = \text{Cte} - Kt,$$

où η_{∞} correspond à la viscosité limite et $H = \eta_{\infty} - \eta_0$ (η_0 étant la valeur de la viscosité au début de l'expérience). Ainsi, dans l'exemple que nous venons de citer et qui est représenté graphiquement sur la figure 29, nous avons identifié le coefficient K (constant à température fixe) et nous sommes arrivé à l'équation

$$\eta \cdot 10^{-14} = 12,6 - 11,6 \times e^{-0,072 t},$$

où t est exprimé en heures. En exprimant t en secondes, ce coefficient $K = 0,072$ correspond au décrement

$$\zeta = \frac{1}{K} = \frac{3\,600}{0,072} = 50\,000$$

qui pourrait être assimilé à une sorte de « viscosité de la viscosité ».

Nous allons voir plus loin que cette hypothèse trouve une confirmation dans son application à la recherche d'une loi de l'évolution à température constante d'une caractéristique physique telle que l'indice de réfraction ou la densité.

XI. Relation entre la viscosité et la vitesse de stabilisation des verres

1. Recherche d'une loi de la stabilisation. — L'étude de la stabilisation des verres par l'observation d'une caractéristique physique telle que la densité (ou, ce qui revient au même, l'indice de réfraction) a montré qu'il s'agissait d'une fonction très complexe et les divers auteurs qui ont essayé d'y appliquer une loi mathématique plus ou moins simple, n'ont abouti qu'à des formules empiriques dont la validité est toujours limitée à certaines conditions expérimentales. Nous rappellerons les noms de Berger [61], de M^{me} Winter [49], de McMaster [50] et surtout de Tool [62]. Ce dernier, en introduisant la notion de température fictive, proposa une formule d'une grande utilité pratique, qui répond peut-être même à une réalité physique.

Etant donné que la viscosité mesure la friction qui s'oppose aux mouvements moléculaires, il paraît certain qu'elle joue un rôle essentiel dans le phénomène de stabilisation et, comme nous venons de voir, qu'elle évolue probablement selon une loi logarithmique du temps ; nous avons pensé qu'il était indispensable de la faire intervenir dans l'équation de stabilisation d'une caractéristique physique qui se rattache directement à la structure. C'est ce qu'avait déjà signalé Tool [62]. On pourrait donc reprendre la formule proposée par M^{me} Winter, où x désigne la caractéristique choisie,

$$(1) \quad x - x_0 = A e^{-Bt},$$

avec $A = x_\infty - x_0$, en remplaçant la constante B (qui exprime la vitesse de transformation) par un quotient C/τ , où C serait une nouvelle constante, valable pour une température donnée, et τ la période de relaxation déduite de la viscosité η d'après la formule de Debye-Einstein [63] :

$$\tau = \frac{3 \psi^2 V}{2 RT} \eta,$$

où V est le volume moléculaire, R la constante des gaz parfaits, T la température absolue et ψ l'angle dont a tourné la molécule pendant la période τ .

ψ fixe en somme une limite théorique à sa mobilité au cours de la période τ . Quant au volume moléculaire V , nous pouvons lui donner la valeur qui correspondrait à une masse moléculaire fictive $\mathcal{M}$ ⁽⁶⁾ ; ce serait, par exemple, pour les verres d'oxydes le volume contenant en moyenne un atome-gramme d'oxygène. Le volume $V = \mathcal{M}/\rho$ diminue légèrement au cours de la stabilisation, puisque la densité ρ augmente, mais cette variation, inférieure à 1 %, est négligeable devant celle de la viscosité de sorte qu'on peut admettre, pour la période de relaxation,

$$\tau = Cte \times \eta.$$

Cette période de relaxation proportionnelle à la viscosité varie donc comme celle-ci en fonction du temps t ,

$$\tau = Cte \times (\eta_\infty - H e^{-Kt}).$$

Ainsi, le coefficient B de la formule (1) prend la forme

$$B = \frac{C}{\tau} = \frac{Q}{\eta_\infty - H e^{-Kt}}, \quad \text{avec} \quad Q = \frac{2 CRT}{3 \psi^2 \mathcal{M}} \rho,$$

et la caractéristique x évolue avec le temps selon l'équation

$$(2) \quad x = x_\infty - A \exp \left(- \frac{Qt}{\eta_\infty - H e^{-Kt}} \right).$$

2. Application à la stabilisation de l'indice de réfraction. — Les courbes expérimentales du diagramme de stabilisation (fig. 26) de l'indice du borosilicate B 1463 illustrent l'application de cette formule. En effet, en prenant les logarithmes, il vient, avec $\log e = M$,

$$\log (n_\infty - n) = \log A - \frac{M Q t}{\eta_\infty - H e^{-Kt}}.$$

Lorsque t est suffisamment grand le deuxième terme du second membre tend vers la fonction linéaire MQt/η_∞ qui correspond aux portions droites du graphique.

Les parties incurvées du début de l'évolution, qui se terminent vers la limite L , correspondent à l'accroissement progressif du dénominateur $\eta_\infty - H e^{-Kt}$.

⁽⁶⁾ Au lieu de calculer le volume moléculaire V à partir de $\mathcal{M}$ on pourrait, dans un verre de silicate, supposer l'existence d'une molécule sphérique de rayon $r = 1,63 \text{ \AA}$, correspondant au tétraèdre SiO_4 . Le volume $V = (4 \pi/3) \pi r^3$ (π étant le nombre d'Avogadro) redonne une valeur équivalente à celle déduite de $\mathcal{M}$.

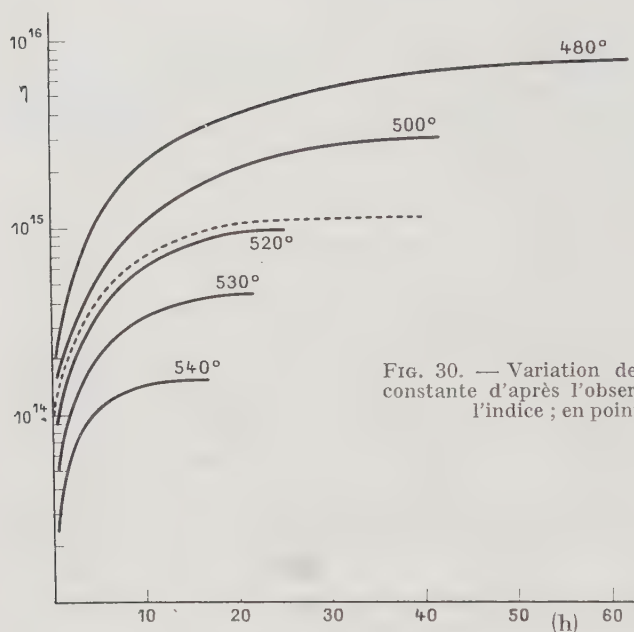


FIG. 30. — Variation de la viscosité à température constante d'après l'observation de la stabilisation de l'indice ; en pointillé, courbe de Lillie.

Pour contrôler la validité de la formule (2), il fallait vérifier d'abord que les portions linéaires du diagramme permettaient de retrouver les valeurs de la viscosité limite à la température considérée. On doit avoir en effet

$$(3) \quad \eta_{\infty} = M Q \frac{\Delta t}{\Delta \log (n_{\infty} - n)}.$$

Naturellement, cette relation ne peut donner que des valeurs relatives de η_{∞} , puisque

$$Q = \frac{2 C R T}{3 \psi^2 \eta} \rho$$

n'est pas exactement déterminé. Mais, pour une certaine température, on peut l'identifier grâce à une valeur connue de η_{∞} . En tenant compte ensuite des variations de T et de ρ , nous avons comparé les viscosités que nous pouvions déduire de l'évolution de l'indice, aux viscosités mesurées au laboratoire sur des échantillons bien recuits du même verre, grâce à la méthode de compression d'une baguette de verre signalée au chapitre III. En identifiant Q pour une

TABLEAU XXIII

θ°	560	540	520	500	480
$\log \eta$ mesuré à l'appareil de Chevenard	13,60	14,20	14,95	15,45	15,90
$\log \eta$ déduit du diagramme	13,64	14,17	14,96	15,45	15,83

température de 500° à laquelle $\eta_{\infty} = 10^{15,45}$, on trouve que la concordance entre les viscosités mesurées à l'appareil de Chevenard et celles déduites du diagramme de stabilisation est remarquable (tableau XXIII).

Il semble donc qu'à chaque instant, la valeur de la viscosité au cours de l'évolution puisse être déterminée, à un facteur près, par la tangente à la courbe du diagramme, c'est-à-dire par une formule analogue à la formule (3). L'application de cette méthode doit nous permettre de retrouver la loi d'évolution de la viscosité à température constante. La figure 30 représente les résultats de ces calculs pour 5 températures différentes. On constate que la variation à 520° présente une allure tout à fait similaire à celle qu'avait trouvée Lillie [42] pendant le recuit d'un borosilicate à 486,7°. La différence de température d'une trentaine de degrés est explicable par le fait qu'il ne s'agit pas du même verre. Mais le rapprochement paraît intéressant ; il montre la possibilité d'étudier l'évolution temporelle de la viscosité en suivant les variations de l'indice de réfraction. Les points où chaque courbe atteint son palier, redonnent la courbe limite L considérée plus haut.

3. Temps de stabilisation et période de relaxation. — Nous avons comparé enfin le temps de stabilisation effectif $\bar{\tau}$ de l'indice de réfraction à la période de relaxation τ du mouvement des molécules, telle qu'on peut la déduire de la viscosité. Le temps de stabilisation effectif a été obtenu par extrapolation des courbes de la figure 26 ou bien par le calcul, en supposant une fonction logarithmique simple de l'évolution amorcée par les essais de stabilisation à 400°, 350° et à température ambiante. On a limité la stabilisation de l'indice à 10^{-5} près.

La période de relaxation τ en secondes est calculée, selon la relation de Debye-Einstein [63], en fonction de la température, de la viscosité et de la densité, telles qu'elles apparaissent sur le tableau XXIV.

TABLEAU XXIV

θ°	$\log \eta_{\infty}$	ρ	τ (h)	$\bar{\tau}$ (h)
560	13,60	2,441	6	6
540	14,20	2,445	24	20
530	14,70	2,446	78	70
520	14,95	2,447	138	130
510	15,25	2,449	248	230
500	15,45	2,450	446	420
490	15,70	2,451	800	650
480	15,90	2,452	1 290	1 000
450	16,50	2,454	5 350	
400	17,5	2,458	57 400	15 000
350	18,1	2,462	246 400	
200	19,1	2,477	3 230 000	
20	19,6	2,480	16 450 000	438 000

Le facteur constant $3\psi^2 \cdot 11/2R$ a été identifié en admettant qu'à 560°, cette période $\bar{\tau}$ est égale au temps de stabilisation observé (en fait la viscosité n'atteint pas sa valeur limite avant 2 ou 3 h, mais il s'agit seulement d'une comparaison). Dans ces conditions, et en exprimant le temps en heures, ce facteur est égal à $3,04 \cdot 10^{-10}$.

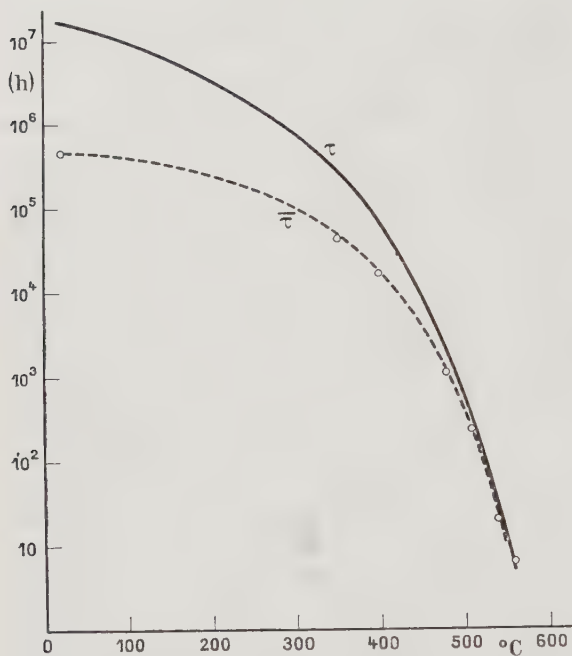


FIG. 31. — Comparaison du temps de stabilisation $\bar{\tau}$ à la période de relaxation τ .

Or, les valeurs expérimentales de $\bar{\tau}$ (temps de stabilisation de l'indice) sont toujours sensiblement inférieures à celles de τ placées en regard sur le tableau XXIV. La figure 31 où ces deux quantités τ et $\bar{\tau}$ sont portées ensemble sur le même graphique, indique bien qu'autour de 500°, c'est-à-dire dans le domaine de températures où nos mesures offraient le maximum de précision, les deux courbes sont à peu près confondues. Nous aurions trouvé la courbe $\bar{\tau}$ plus nettement distincte de τ si l'on avait pu faire l'identification précédente à une température plus élevée, quand la viscosité devient de moins en moins influencée par le facteur temps.

Quant aux temps de stabilisation mesurés au-dessous de 480°C, nous les trouvons très inférieurs à la période de relaxation, puisqu'ils sont déduits par une extrapolation qui suppose que le verre conserve la même viscosité jusqu'au terme de son évolution temporelle.

Mais il faut remarquer qu'ils sont sûrement beaucoup trop faibles, car l'évolution observée, par exemple à 350°, correspondrait, d'après les calculs précédents, à une viscosité de $10^{17,6}$ Po, alors qu'un échantillon recuit peut atteindre la valeur $\eta_{\infty} = 10^{18,1}$ Po. En particulier, la valeur de la période τ à la température ambiante atteint le chiffre énorme de 16 450 000 h, soit près de 2 000 ans. Cette valeur est égale à 40 fois la période trouvée par M^{me} Winter après l'expérience que nous rappelions au chapitre IX. Si l'on admet que l'extrapolation, basée sur une durée de 15 mois seulement, concernait une viscosité encore bien éloignée de sa valeur limite, il faudrait en conclure que le verre trempé possédait une viscosité 40 fois plus faible que le verre recuit, soit $\eta = 4 \cdot 10^{18}/40 = 10^{18}$ Po. Il est possible aussi que le borosilicate B 1864, étudié par M^{me} Winter, n'avait pas à la température ambiante la même viscosité que le verre borosilicate B 1463. Néanmoins, il est probable que la courbe des temps de stabilisation vrais est intermédiaire entre les courbes τ et $\bar{\tau}$ de la figure 31. En somme, il faudrait s'attendre à ce que le temps de stabilisation vrai soit toujours inférieur à la période de relaxation déduite de la viscosité limite mesurée entre 450 et 600° sur des échantillons recuits.

En effet, la période théorique τ correspond à la viscosité maximum, tandis qu'e

la période effective $\bar{\tau}$ correspond à une viscosité initialement plus faible, mais progressivement croissante (mouvement amorti de plus en plus gêné).

D'ailleurs, la période de relaxation τ est calculée en supposant le facteur $3\psi^2 \cdot 11/2R$ indépendant de la température. Mais l'identification que nous avons faite empiriquement est une valeur moyenne, qui ne tient pas compte du fait qu'il est possible aussi que, dans le processus de stabilisation du verre, il intervienne d'autres mouvements que les rotations moléculaires. Or, d'après la formule d'Eyring [64], les translations sont aussi probables qu'une rotation d'un angle de 1 rd. Il est donc possible au début de l'évolution que certains sauts se produisent ce qui aurait pour résultat d'abaisser la valeur moyenne de ψ et de diminuer, par conséquent, la période de relaxation.

4. Essai d'interprétation physique. — La formule de stabilisation que nous proposons, en faisant intervenir la viscosité, est valable aussi bien pour la densité que pour l'indice de réfraction. Elle confirmerait en quelque sorte la suggestion émise par Condon [65] qui proposait, pour expliquer les courbes obtenues par Daragan [53] relatives à la stabilisation de la densité, une fonction empirique composée de plusieurs termes exponentiels ayant des constantes de temps différentes et qui pourraient même dépendre les unes des autres.

En somme, la formule

$$x = x_{\infty} - A \exp \left(\frac{-Qt}{\eta_{\infty} - H e^{-Kt}} \right)$$

se compose de deux exponentielles négatives dépendant l'une de l'autre.

La première $\exp \left[-Qt/(\eta_{\infty} - H e^{-Kt}) \right]$ possède un décrétement variable de plus en plus faible qui tend vers la limite Q/η_{∞} à mesure que la viscosité se stabilise. Elle correspond à la viscosité primaire ou apparente que nous mesurons habituellement par des méthodes de glissement ou de cisaillement. C'est elle qui oppose une résistance aux rotations moléculaires. D'où son introduction dans la formule de Debye-Einstein.

La seconde e^{-Kt} « greffée » sur la première possède un décrétement rapide $1/K = \zeta$ qui pourrait correspondre à ce que nous appellerions une « viscosité secondaire », échappant en général à nos mesures, mais qui, selon nous, contrôlerait surtout la probabilité de certains déplacements à l'intérieur de l'édifice moléculaire. Elle représenterait la participation la plus efficace au réarrangement structural, ce qui se traduirait par une rapide élévation de la densité au début du recuit.

On pourrait donc imaginer ainsi le processus de stabilisation : à une température donnée, au début de l'évolution, le verre présente une certaine configuration que l'on peut caractériser par sa viscosité instantanée. L'agitation thermique permet à la fois des mouvements de rotation et de translation. Mais ces derniers ne peuvent s'effectuer qu'au début de l'évolution et leur participation à l'organisation structurale est si importante qu'ils entraînent assez vite un accroissement de la viscosité du milieu qui freine peu à peu les mouvements de rotation. Bientôt ces mouvements de rotation seraient les seuls mouvements accordés aux divers groupements moléculaires pour acquérir la position mieux organisée correspondant à un état pseudo-stable, dit « état recuit ».

Par exemple, à la température ambiante, en raison d'une viscosité considérable, de l'ordre de 10^{20} , les mouvements de rotation sont excessivement ralentis et l'on ne peut guère compter sur eux pour obtenir le réarrangement d'un verre même très trempé. Heureusement, au début de l'évolution, en plus de ces rotations affaiblies, certains déplacements sont encore possibles, qui sont la cause, pendant de longues années, d'une évolution temporelle du verre trempé : mais quand tous les déplacements sont terminés, le « réseau vitreux » ne pourra plus compter que sur de très lentes rotations pour approcher de l'« état recuit ».

XII. Conclusions

Nous chercherons, dans ce dernier chapitre, à récapituler l'ensemble des résultats expérimentaux que nous venons d'exposer, pour en dégager les conclusions essentielles.

1. Evolution thermique de la réfractivité spécifique des verres. — Après avoir décrit les diverses méthodes expérimentales employées, selon la qualité et la nature des échantillons de verre utilisés, pour étudier la variation de leur indice à chaud (*in vivo*), nous avons constaté que cette variation en fonction de la température peut être, suivant les verres, aussi bien positive que négative. Les courbes représentant les écarts Δn , comptés à partir de la température ambiante, forment un éventail dont la partie supérieure qui correspond aux fortes variations positives de l'indice, est occupée principalement par les flints très denses et certains oxydes constitués par des éléments du groupe IV de la classification périodique. Les verres courants se placent au centre de l'éventail, tandis qu'à la partie inférieure, on observe la présence de verres de phosphates et de borates. Il résulte de ces considérations qu'il est possible de réaliser un verre dont l'indice serait pratiquement indépendant de la température.

Ces mêmes verres dont la densité était connue à la température ambiante, ont été ensuite examinés au dilatomètre interférentiel pour déterminer l'évolution thermique de leur volume spécifique jusqu'aux températures de ramollissement. Cette étude a été complétée par recouplement avec des mesures effectuées ailleurs, soit aux très basses températures jusqu'à -200° , soit sur des échantillons qui se trouvaient à l'état pâteux.

Nous avons observé que la variation thermique du coefficient de dilatation suit une évolution similaire à celle de l'énergie d'activation de l'écoulement visqueux. Elle croît d'abord très lentement jusqu'au voisinage du domaine de transformation où cette variation présente une brusque augmentation, passe par un maximum large suivi d'une décroissance moins rapide vers un palier qui semble correspondre à l'état fluide. L'accroissement brusque et considérable du volume spécifique, qui en résulte au cours de la transformation, suggère l'existence de phénomènes de dissociation des agrégats moléculaires.

Nos mesures parallèles de l'indice de réfraction et de la densité ont permis de calculer la réfractivité spécifique de ces différents verres en fonction de la température. Nous avons constaté que cette réfractivité, calculée selon la formule de Lorentz & Lorenz, présente *pour tous les verres*, lorsque la température s'élève,

une variation tout à fait semblable dont l'allure générale rappelle d'ailleurs celle du volume spécifique, mais avec un coefficient de température différent.

En effet, le coefficient de température de la réfractivité, soit $\varphi = \frac{1}{\Delta\theta} \frac{\Delta R}{R}$, nous a paru correspondre fidèlement à l'énergie d'activation de l'écoulement visqueux telle qu'on peut la déduire de la viscosité par un calcul approché. En somme, l'évolution thermique de l'indice de réfraction $dn/d\theta$ apparaît comme la différence entre deux variations parallèles, celle du volume et celle de la réfraction spécifique, toutes les deux dépendant de la même énergie d'activation. Cette constatation pourrait expliquer l'anomalie, observée pour la plupart des verres, d'une variation thermique positive de l'indice de réfraction : le coefficient $dn/d\theta$ est positif quand le coefficient de dilatation β est faible par rapport au coefficient de température φ de la réfractivité, c'est-à-dire quand la dilatabilité thermique est inférieure à la polarisabilité ionique, qui dépend de la viscosité.

Le rôle fondamental joué par la viscosité dans l'évolution de la réfractivité se retrouve d'ailleurs dans les variations de l'absorption et de la dispersion en fonction de la température.

Ces résultats, confirmés aussi par un certain élargissement de la bande des fréquences Raman observée pour deux verres maintenus, l'un à 410°, l'autre à 475°, semblent indiquer l'existence dans le verre de phénomènes de dissociation des agrégats moléculaires à haute température.

2. Influence du traitement thermique et stabilisation du verre. — Nous avons repris, dans le cas d'un borosilicate, les divers aspects de l'évolution thermique des propriétés envisagées dans la première partie, en recherchant l'influence de certains traitements thermiques (de la trempe en particulier) sur l'indice et la densité. Nous avons trouvé, en ce qui concerne l'action de la trempe, que le coefficient de température de l'indice $dn/d\theta$ pouvait diminuer (entre 20 et 300°) de 4 à 5 % et augmenter ensuite (vers 450°) de plus de 100 %. Le coefficient de dilatation est, au contraire, affecté dans l'autre sens ; il est accru de 5 à 6 % entre 20 et 300° et abaissé de plus de 50 % vers 450°.

Il résulte de ces mesures que l'influence de la trempe sur la valeur absolue de la réfractivité est faible ; cette dernière reste supérieure de 0,3 % seulement à ce qu'elle était dans le verre recuit. Quant au coefficient de température de la réfractivité, il ne semble pas aussi influencé par les traitements thermiques que le coefficient de dilatation. Ce résultat souligne la relation qui paraît exister entre la réfractivité d'un verre et sa viscosité, celle-ci étant moins perturbée par les traitements thermiques que le volume spécifique.

Pour résumer, on peut dire que le verre trempé conserve, en général, une réminiscence de la structure qu'il possédait à l'état pâteux : une densité et un indice de réfraction plus faibles, mais une dispersion et une absorption plus élevées et il semblerait même, d'après la comparaison des bandes Raman diffusées par des verres trempé et recuit, que cela corresponde véritablement à une légère modification de la structure.

Nous avons cherché enfin à déterminer dans quelles conditions un verre trempé peut atteindre les caractéristiques du verre recuit (ou stabilisé). Nous avons

montré que le repérage de l'état structural peut se faire indifféremment par l'indice de réfraction ou par la densité et que la loi de l'évolution se rapproche au bout d'un certain temps d'une fonction telle que

$$x = x_0 + A (1 - e^{-Bt}) .$$

Le temps nécessaire à l'entrée en vigueur de cette formule correspond à la durée de stabilisation de la viscosité qui, d'après les travaux de Lillie, tend elle-même, à température constante, vers une valeur limite qui est atteinte avant que la densité ne soit complètement stabilisée.

On observe, en effet, un accord satisfaisant entre les viscosités mesurées directement et les viscosités calculées d'après la vitesse d'évolution de l'indice vers sa valeur d'équilibre. Et si l'on compare les durées de stabilisation réelles aux périodes de relaxation déduites de la viscosité à différentes températures, selon une formule de Debye-Einstein, on remarque que les premières sont toujours inférieures aux secondes et cela d'autant plus que la température envisagée est moins élevée.

Nous pourrions donc conclure sur l'hypothèse que la stabilisation du verre s'effectue non seulement sous l'influence d'une viscosité primaire ou apparente, mais sous l'influence aussi d'une viscosité secondaire qui contrôlerait surtout la probabilité de passage d'un atome d'une position instable à une position voisine plus stable.

RÉFÉRENCES

- [1] C. PULFRICH, Influence de la température sur la réfraction du verre, *Ann. Physik*, t. **45**, 1892, p. 609.
- [2] J. O. REED, Influence de la température sur la réfraction et la dispersion de certains verres et cristaux, *Ann. Physik*, t. **65**, 1898, p. 707.
- [3] J. W. GIFFORD, Table of indices of optical glass, *Proc. Royal Soc. [A]*, t. **91**, 1915, p. 319 et t. **100**, 1922, p. 621.
- [4] L. W. TILTON, Standard conditions for precise prism refractometry, *Jl Res. Bur. Standards*, t. **14**, 1935, p. 393.
- [5] C. G. PETERS, Measurement of the refractive index of glass at high temperatures, *Bur. Standards sci. Papers*, n° 521, 1926, p. 635.
- [6] M^{me} A. WINTER-KLEIN, L'évolution moderne du problème du recuit du verre, *Verres et Réfractaires*, t. **2**, 1948, p. 214.
- [7] F. A. MOLBY, Index of refraction and coefficient of expansion of optical glasses at low temperatures, *Jl opt. Soc. Amer.* t. **39**, 1949, p. 600.
- [8] F. RINNE, *Neues Jahrb. Mineral. Geol. Beilage*, t. **39**, 1914, p. 388.
- [9] E. KORDES, Recherches physicochimiques sur la structure des verres, *Zeits. phys. Chem. [B]*, t. **43**, 1939, p. 173.
- [10] A. ARNULF, Un appareil enregistreur pour la mesure de la dilatation des verres, *Rev. Opt.*, t. **3**, 1924, p. 270.
- [11] J. GILLOD, Dilatation des verres dans la région de transformation et au delà du point de ramollissement dilatométrique, *Verres et Réfractaires*, t. **3**, 1949, p. 217.
- [12] A. G. JOHNSON, S. R. SCHOLLES & H. E. SIMPSON, Volume expansion of glass at high temperatures, *Jl Amer. cer. Soc.*, t. **33**, 1950, p. 144 ;
L. SHARTSIS & S. SPINNER, Viscosity and density of molten optical glasses, *Jl Res. Bur. Standards*, t. **46**, 1951, p. 176.
- [13] R. B. SOSMAN, The properties of silica, Chem. catalog. n° 289, Reinhold Publishing corporation, New York, 1927.
- [14] M. E. SPAGHT & G. S. PARKS, Thermal expansion of boron-trioxide glass, *Jl phys. Chem.*, t. **38**, 1934, p. 103.
- [15] M. P. VOLAROVITCH, Etude de la dilatation du système binaire $B_2O_3-B_4O_7Na_2$ à l'état fondu, *Bull. Ac. Sc. U. R. S. S.*, t. **5**, 1933, p. 663.
- [16] L. M. DENNIS & A. W. LAUBENGAYER, Fused germanium dioxide and some germanium glasses, *Jl phys. Chem.*, t. **30**, 1926, p. 1510.
- [17] A. I. STOJAROF, Application des mesures dilatométriques à l'étude de la structure des verres, Symposium « Structure du verre », Leningrad, 1953, éd. Ac. Sc. U. R. S. S.

- [18] J. E. STANWORTH, The transformation range in glass, *Jl Soc. Glass Techn.*, t. **32**, 1948, p. 306.
- [19] E. SEDDON, Physical property-temperature relationships : their bearing on the nature and constitution of glass (viscosity), *Jl Soc. Glass Techn.*, t. **23**, 1939, p. 36.
- [20] M^{me} A. WINTER-KLEIN, Evolution de la viscosité du verre en fonction de la température, *Verres et Réfractaires*, t. **7**, 1953, p. 217.
- [21] H. N. RITLAND, Relation between refractive index and density of a glass at constant temperature, *Jl Amer. cer. Soc.*, t. **38**, 1955, p. 86.
- [22] J. M. STEVELS, Progress in the theory of the physical properties of glass, Elsevier Publishing Corp., New York, 1948.
- [23] A. K. SCHULZ, Sur le comportement dilatométrique et la réfraction de la glycérine aux états liquide, cristallin et vitreux, *Jl Chim. phys.*, t. **51**, 1954, p. 324.
- [24] M^{me} M. PROD'HOMME, Viscosité des verres dans le domaine de transformation, *Verres et Réfractaires*, t. **10**, 1956, p. 208.
- [25] S. PEARSON, Creep and recovery of a mineral glass at normal temperatures, *Jl Soc. Glass Techn.*, t. **36**, 1952, p. 105.
- [26] M. E. SPAGHT & G. S. S. PARKS, Viscosity of boron trioxide glass, *Physics*, t. **6**, 1935, p. 69.
- [27] A. DIETZEL & R. BRÜCKNER, Mesure de la viscosité de l'anhydride borique fondu pour étalonner un viscosimètre absolu, *Glastechn. Ber.*, t. **28**, 1955, p. 455.
- [28] I. PEYCHÈS, Le verre est-il transparent ?, *Silicates industriels*, t. **16**, 1951, p. 89.
- [29] R. C. GIBBS, *Phys. Review*, t. **31**, 1910, p. 463.
- [30] K. S. GIBSON, *Phys. Review* [2], t. **7**, 1916, p. 194.
- [31] G. E. GRANTHAN, *Phys. Review*, t. **16**, 1920, p. 565.
- [32] S. MEYER, Influence de la température sur l'absorption des verres, *Glastechn. Ber.*, t. **14**, 1936, p. 305.
- [33] A. J. HOLLAND & W. E. S. TURNER, An investigation of the variation with temperature of the spectral transmission of glass, *Jl Soc. Glass Techn.*, t. **25**, 1941, p. 164.
- [34] A. ROUSSET, La diffusion de la lumière par les molécules rigides, éd. C. N. R. S., Paris, 1947.
- [35] P. DEBYE & A. M. BUECHE, Scattering by an inhomogeneous solid, *Jl appl. Physics*, t. **20**, 1949, p. 518.
- [36] H. MUELLER, Theory of light scattering, *Proc. Royal Soc.*, t. **166**, 1938, p. 425.
- [37] A. A. LEBEDEF, Sur le recuit du verre d'optique, *Rev. Opt.*, t. **5**, 1926, p. 1.
- [38] N. J. KREIDL & R. A. WEIDEL, Annealing of borosilicate optical glass (density), *Jl Amer. cer. Soc.*, t. **35**, 1952, p. 198.
- [39] G. JOOS, Variation de l'indice de réfraction, de la densité et de la réfractivité moléculaire pendant la trempe du verre, *Optik*, t. **1**, 1946, p. 320.
- [40] M^{me} A. WINTER-KLEIN, Sur la réfractivité moléculaire des verres, *C. r. Ac. Sc.*, t. **233**, 1951, p. 301.
- [41] J. C. H. JACOBS, J. M. STEVELS & H. I. WATERMAN, Analyse statistique graphique du verre, 27^e Congrès intern. Chimie industr., Bruxelles, 1954.
- [42] H. R. LILLIE, Viscosity time temperature relations in glass at annealing temperatures, *Jl Amer. cer. Soc.*, t. **16**, 1933, p. 619.
- [43] W. A. WEYL, Coloured glasses, *Jl Soc. Glass Techn.*, t. **28**, 1944, p. 237.
- [44] V. A. FLORINSKAIA, *C. r. Inst. Opt. Leningrad*, t. **19**, 1950, p. 131.
- [45] L. PROD'HOMME, Diffusiomètre visuel, *Rev. Opt.*, t. **32**, 1953, p. 615.
- [46] D. I. LEVINE, Diffusion Rayleigh dans les verres, Thèse, Inst. Opt. Leningrad, 1951.
- [47] R. D. MAURER, Light scattering by glasses, *Jl chem. Physics*, t. **25**, 1956, p. 1206.
- [48] L. PROD'HOMME, La diffusion Raman dans les verres de silicates, *Verres et Réfractaires*, t. **8**, 1954, p. 305.
- [49] M^{me} A. WINTER-KLEIN, Effets du traitement thermique sur les propriétés du verre, Thèse, Paris, 1938.
- [50] H. A. MACMASTER, Variation of refractive index of glass with time and temperature in annealing region, *Jl. Amer. cer. Soc.*, t. **28**, 1945, p. 1.
- [51] P. W. COLLYER, Study of time and temperature effects on glass in the annealing range, *Jl Amer. cer. Soc.*, t. **30**, 1947, p. 338.
- [52] A. Q. TOOL, Effect of heat treatment on the density and constitution of high silicate glasses of the borosilicate type, *Jl Amer. cer. Soc.*, t. **31**, 1948, p. 177.
- [53] B. DARAGAN, Considérations sur la recuisson du verre plat, *Verres et Réfractaires*, t. **5**, 1951, p. 135.
- [54] E. SEDDON, Slow changes in the physical properties of glass, *Jl Soc. Glass Techn.*, t. **22**, 1938, p. 268.
- [55] H. R. LILLIE, Stress release in glass : phenomenon involving viscosity as variable with time, *Jl Amer. cer. Soc.*, t. **19**, 1936, p. 45.
- [56] A. E. DALE & J. E. STANWORTH, On the viscosity of some glasses in the annealing range, *Jl Soc. Glass Techn.*, t. **29**, 1945, p. 414.
- [57] H. N. RITLAND, The stress time relation in glass during annealing, *Jl Soc. Glass Techn.*, t. **39**, 1955, p. 99.
- [58] E. N. DA C. ANDRADE, A theory of the viscosity of liquids, *Phil. Mag.* [7], t. **17**, 1934, p. 497.
- [59] J. O. ISARD & R. W. DOUGLAS, The relaxation of stress in fused silica, *Jl Soc. Glass Techn.*, t. **39**, 1955, p. 83.

- [60] L. H. ADAMS & E. D. WILLIAMSON, Annealing of glass, *Jl Franklin Inst.*, t. **190**, 1920, p. 597 et 835.
- [61] E. BERGER, *Glastechn. Ber.*, t. **8**, 1930, p. 339.
- [62] A. Q. TOOL, Relation between inelastic deformability and thermal expansion of glass in its annealing range, *Jl Amer. cer. Soc.*, t. **29**, 1946, p. 240.
- [63] P. DEBYE, Polar molecules, New York, 1929 ;
A. EINSTEIN, Théorie du mouvement brownien, *Ann. Physik*, t. **19**, 1906, p. 371.
- [64] H. EYRING, Viscosity, plasticity and diffusion as examples of absolute reaction rates, *Jl chem. Physics*, t. **4**, 1936, p. 283.
- [65] E. U. CONDON, Comment on the annealing of flat glass, *Glass Industry*, t. **33**, 1952, p. 307.
- [66] G. W. MOREY, The properties of glass, Reinhold Publ., 2^e éd., 1954, p. 229.
- [67] E. U. CONDON, Physics of the glassy state (transformation range), *Amer. Jl Physics*, t. **22**, 1954, p. 132.
- [68] R. LUCAS, Acoustique, élasticité, optique électromagnétique, éd. Hermant, Paris, p. 272.
- [69] G. BRUHAT, Cours d'optique, éd. Masson, Paris, 1935, p. 380.
- [70] H. J. FUNK, Thèse, Berlin, 1938.

TABLE DES MATIÈRES

SOMMAIRE	7
INTRODUCTION	8

PREMIÈRE PARTIE. — Evolution thermique des propriétés physiques des verres

I. Evolution thermique de l'indice de réfraction.

1. Généralités	9
2. Historique	9
3. Méthode expérimentale	10
4. Résultats des recherches	11
5. Discussion des résultats	19

II. Evolution thermique de la densité.

1. Généralités	20
2. Technique expérimentale	20
3. Résultats expérimentaux	22
4. Conclusion	25

III. Evolution thermique de la réfractivité spécifique.

1. Généralités	27
2. Résultats expérimentaux	28
3. Remarque sur la réfraction spécifique du verre de glycérine	32
4. Relation entre la viscosité et la réfractivité spécifique	33
5. Conclusion	35

IV. Action générale de la température sur les propriétés optiques.

1. Généralités	36
2. Evolution thermique de l'absorption	37
3. Evolution thermique de la dispersion	38
4. Diffusion moléculaire	39
5. Effet Raman	39

Conclusion de la première partie	40
--	----

DEUXIÈME PARTIE. — Effet d'un traitement thermique sur l'évolution et la stabilisation des propriétés du verre

V. Influence de la trempe sur l'évolution thermique de l'indice.

1. Remarques générales	41
2. Expérimentation	41
3. Discussion des résultats	42

VI. Influence de la trempe sur la dilatation.

1. Généralités	44
2. Expérimentation	44
3. Résultats	44

VII. Influence de la trempe sur l'évolution thermique de la réfractivité.

1. Généralités	46
2. Recherches antérieures	46
3. Cas du borosilicate B 1463	47
4. Discussion et interprétation	48

VIII. Influence du traitement thermique sur les autres propriétés optiques.

1. Généralités	49
2. Absorption et dispersion	49
3. Diffusion moléculaire	50
4. Effet Raman	50

IX. Étude de la stabilisation des verres.

1. Remarques générales	52
2. Méthode expérimentale	53
3. Résultats	54
4. Discussion	58

X. Variation de la viscosité à température constante.

1. Remarques générales	59
2. Résultats expérimentaux	60
3. Discussion	61

XI. Relation entre la viscosité et la vitesse de stabilisation des verres.

1. Recherche d'une loi de la stabilisation	62
2. Application à la stabilisation de l'indice de réfraction	63
3. Temps de stabilisation et période de relaxation	65
4. Essai d'interprétation physique	67

XII. Conclusions.

1. Evolution thermique de la réfractivité spécifique des verres	68
2. Influence du traitement thermique et stabilisation du verre	69

RÉFÉRENCES	70
------------------	----

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Conception moderne de la structure du verre.

Vu et approuvé :

Paris, le 12 Juin 1957

Le Doyen de la Faculté des Sciences

J. PÉRÈS.

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

Jean SARRAILH.

